OPTISCHE UND MAGNETISCHE ROTATIONSDISPERSION, DISPERSION, DICHTE UND ABSORPTIONSSPEKTRA CHEMISCH HOMOLOGER KÖRPER

VERKÜRZTE FASSUNG

DER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED KRETHLOW

AUS BASEL

LEIPZIG

JOHANN AMBROSIUS BARTH

1925

OPTISCHE UND MAGNETISCHE ROTATIONSDISPERSION, DISPERSION, DICHTE UND ABSORPTIONSSPEKTRA CHEMISCH HOMOLOGER KÖRPER

VERKÜRZTE FASSUNG

DER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED KRETHLOW
AUS BASEL

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren

Dr. A. Hagenbach und Dr. H. Zickendraht.

Basel, den 20. Juni 1924.

Prof. Dr. F. Zschokke,
Dekan.

Herrn Alfred Krethlow wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität am 10. Juli 1925 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 20. Juni genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden.

1. In der Physikalischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie, Band 23, 1925.

Metzger & Wittig, Leipzig. 596

MEINEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0148

A. Einleitung.

Seit der Entdeckung der natürlichen Drehung durch Arago 1811 bemüht man sich mit mehr oder weniger Erfolg rein empirisch eine Formel aufzufinden, welche die Drehungsdispersion in ihrem vollständigen Verlaufe wiedergibt, oder das höhere Ziel zu erreichen mit einer Theorie die Erscheinung zu erklären. Beides ist bis heute noch nicht gelungen, ebensowenig, wie eine befriedigende Lösung des noch schwierigeren Problems der magnetischen Drehung der Polarisationsebene.

Messungen der natürlichen und magnetischen Drehung führten G. Wiedemann(1) auf den Gedanken, daß zwischen beiden Erscheinungen ein Zusammenhang vorhanden sein könnte. Diese, in der Literatur unter dem Namen „Wiedemannsches Gesetz" bekannte Vermutung war der Anlaß dazu, daß theoretisch abgeleitete Formeln, die zur Darstellung der Dispersion der natürlichen Drehung aufgestellt worden waren, auch für die magnetische Drehung Anwendung fanden. Ein solches Vorgehen vermag aber begreiflicherweise nicht zu befriedigen.

Daß ein eventueller Zusammenhang zwischen natürlicher und magnetischer Drehung nur formell sein kann, zeigt die meistens sehr starke Abhängigkeit der spezifischen natürlichen Drehung von der Konzentration der aktiven Substanz in einer Lösung und vom Lösungsmittel und die fast vollständige Unabhängigkeit der magnetischen Drehung hiervon. Bei manchen Substanzen läßt sich überhaupt keine Abhängigkeit der magnetischen Drehung von der Konzentration nachweisen. Dies wurde von Verdet(2) als allgemeines Gesetz angenommen.

Der erste, der für die natürliche Drehung die Größe der Drehungswinkel für die verschiedenen angewandten Wellenlängen des linear polarisierten Lichtes, also die Drehungsdispersion, durch eine Formel darzustellen versuchte, war Biot (3). Er glaubte aus seinen Messungen schließen zu dürfen, daß die Drehungswinkel umgekehrt proportional dem Quadrate der verwendeten Wellenlängen seien, also

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} \quad \text{oder} \quad \alpha \lambda^2 = \text{const.}$$

Spätere Messungen haben gelehrt, daß diese Gleichung den Beobachtungen nicht genügt und durch die Formel

$$\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

zu ersetzen ist. Diese Gleichung ist bekannt als die Stefansche Formel (4). Auch sie genügt den Beobachtungen noch nicht. Besser bewährt hat sich die Boltzmannsche Formel (5):

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} + \dots$$

mit deren Hilfe man durch Verwendung mehrerer Konstanten A, B, C die Beobachtungen, wenigstens für Quarz, gut darstellen kann (6).

Diese Formeln haben aber alle den Nachteil, daß sie rein empirisch sind.

Mehr Interesse verdienen die auf Grund einer theoretischen Überlegung abgeleiteten Beziehungen. So erhält Lommel (7) die Gleichung:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2},$$

wo A und λ_0 Konstante sind.

Drude (8) erhält, indem er zu seinen Voraussetzungen, mit denen er die Dispersionsformeln ableitet, noch Glieder hinzufügt, die den schraubenartigen Charakter der Erscheinung zum Ausdruck bringen, als Lösung die Beziehung:

$$\alpha = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

wo sich die Summe über alle diejenigen Elektronengattungen erstreckt, die zur Drehung beitragen. Die verschiedenen λ_0 bedeuten hierbei die Eigenschwingungen dieser Elektronen. Die k sind Konstante.

Diese Formel wird heute von den Chemikern für die Charakterisierung der optisch aktiven Substanzen fast ausschließlich benutzt.

Schon durch ein Glied der Summe wird die Rotationsdispersion ganz gut dargestellt.

Lowry (9) bezeichnet eine Rotationsdispersionskurve, die der eingliedrigen Drudeschen Formel genügt, als „einfache Dispersionskurve", eine solche, bei der zwei oder mehr Glieder erforderlich sind, als „zusammengesetzte Dispersionskurve". Im letzteren Falle kann, wenn die beiden Glieder ungleiches Vorzeichen haben, anomale Rotationsdispersion vorliegen.

Anomale Rotationsdispersion tritt ein, wie auch die anomale Dispersion, wenn in dem untersuchten Spektralgebiet ein Absorptionsstreifen liegt, wenn also die Lichtschwingung mit einer Elektronenschwingung im Atom oder Molekül in Resonanz ist. Rotationsanomalie braucht nun, wie verschiedene Beobachtungen zeigen, gar nicht direkt mit einem Absorptionsstreifen zusammenzufallen. Cotton (10) erklärt dies in einer Arbeit vom Jahre 1895 so, daß bei schwach gelb gefärbten Substanzen schon ein selektives Absorptionsband im Ultravioletten aber nahe dem sichtbaren Spektralgebiet genügt, um anomale Rotationsdispersion im sichtbaren Teile des Spektrums hervorzubringen. Rupe und Silberstrom (11) haben diese Frage geprüft und später auch ich auf Veranlassung von Hagenbach (12). Ein unzweideutiges Resultat ergab sich aber aus den Messungen nicht.

Für die normale Rotationsdispersion in homologen Reihen wurde von Hagenbach (13) in einer Arbeit vom Jahre 1915 bemerkt, daß sich die Drehung sämtlicher Homologen nur durch eine Konstante, den sogen. „spezifischen Faktor" unterscheidet. Ist also die Rotationsdispersion einer Substanz durch eine Funktion $f(\lambda)$ gegeben, so lassen sich die Rotationsdispersionen der anderen Homologen dieser Gruppe darstellen als Funktion $cf(\lambda)$, wo c den für jede Substanz konstanten spezifischen Faktor darstellt. Als Dispersionsgleichungen $f(\lambda)$ benutzte er die Gleichungen von Stefan und Boltzmann.

Als Folge des spezifischen Faktors ergibt sich die zweite Aussage Hagenbachs, daß bei Differenzbildung zweier Drehwinkel etwa $\alpha_F - \alpha_C$ für die verschiedenen Glieder einer homologen Reihe neue Winkel α_a folgen, die alle zu ein und derselben Wellenlänge λ_a, der sogen. charakteristischen Wellenlänge gehören. Diese Wellenlänge λ_a berechnet Hagenbach mittels der Stefanschen Formel.

Die erste Aussage wurde meines Wissens in der Literatur gar

nicht weiter berücksichtigt. Aus der zweiten benutzt Rupe (14) das λ_a zur Charakterisierung seiner Substanzen; daneben verwendet er noch, wie in der Chemie allgemein üblich, das λ_0, das sich aus der Drudeschen Formel ergibt.

So gut die Drudesche Formel zur Darstellung der Rotationsdispersion geeignet ist, so besitzt doch die Theorie den Mangel, daß in ihr Faktoren, die eine Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Lösungsmittel und von der Konzentration zum Ausdruck bringen, nicht vorkommen.

Diese Abhängigkeit sowohl von der Konzentration als auch vom Lösungsmittel suchen Lorentz (15) und Livens (16) zu berücksichtigen, indem sie für die aktive Substanz einen, durch die äußere Kraft E hervorgerufenen Polarisationszustand annehmen und nun die Einwirkung der verschiedenen Moleküle aufeinander und die Kraft, die von der asymmetrischen Struktur der Moleküle herrührt, in Rechnung setzen. Livens erhält so für die spezifische Drehung die Gleichung:

$$[\alpha] = r\nu^2(n_2 - 1)\left(n^2 - 1 + \frac{1}{a}\right).$$

Hierin bedeuten: ν die Frequenz des benutzten Lichtes, n den Brechungsindex und a und r Konstante. a hängt von der Frequenz ν ab und r von der Frequenz und von der aktiven Substanz.

Die Lorentz-Livenssche Theorie geht jedoch nicht auf die Frage ein, warum die Drehung an die Asymmetrie des Moleküls gebunden ist. Diesen Punkt haben nun einige neuere Theorien berücksichtigt und im Anschluß hieran weitere, nicht nur die optische Aktivität betreffende Konsequenzen gezogen. Es sind dies die Arbeiten von Born (17), Gray (18), Landé (19) und Oseen (20).

In allen diesen Theorien werden Moleküle ohne irgend eine Symmetrieebene angenommen. Die in diesen Molekülen vorhandenen Teilchen, die sog. Resonatoren, sind miteinander gekoppelt und haben einen Abstand voneinander, der gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes nicht vernachlässigt wird.

Die Konsequenzen, die sich aus diesen Theorien ziehen lassen, sind einesteils bis zu einem gewissen Grade durch frühere Experimente bewiesen, andernteils bloß qualitativer Natur, oder dem Experimente nicht ohne weiteres zugänglich.

Born (21) findet u. a., daß eine Eigenfrequenz, die auf die natürliche Drehung oder die Elliptizität einen Einfluß hat, auch die Refraktion beeinflussen muß.

Nach Oseen (22) wird für ein Gemisch von aktiven und inaktiven Stoffen

$$\frac{\alpha}{\left(2 + \frac{c^2}{q^2}\right)^2}$$

eine lineare Funktion der Konzentration der aktiven Komponente. Hierbei ist α der Drehungswinkel, c die Lichtgeschwindigkeit und q die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in dem Gemisch. In dieser Theorie ist nur die Drehung der aktiven Moleküle allein, nicht aber eine eventuelle Drehungsvermehrung oder -verminderung durch aktive Molekülaggregate vorausgesetzt.

Die Lorentz-Livenssche und die nachher genannten Theorien sind bisher, soweit ein Zusammenhang zwischen Drehung und Brechungsindex in Betracht kommt, von Golse (23), Peacock (24) und Wetterfors (25) geprüft worden. Alle benutzen für verschiedene aktive Substanzen mehrere Lösungsmittel. Wetterfors, der als erster Messungen über die spezifische Drehung und Brechungsindizes aktiver Lösungen für verschiedene Wellenlängen zur Prüfung der genannten Theorien angestellt hat, findet, daß keine der Theorien mit den experimentellen Resultaten in Einklang steht.

Ich habe mir nun die folgenden Aufgaben gestellt: Es sind zu prüfen:

1. Das Wiedemannsche Gesetz.
2. Das Verdetsche Gesetz.
3. Die Berechtigung der in der Chemie fast ausschließlich verwendeten Drudeschen Formel und des Hagenbachschen Gesetzes betreffend homologe Reihen.
4. Die Lorentz-Livenssche und Oseensche Theorie.
5. Das Cottonsche Phänomen.

B. Apparatur.

I. Polarisationsapparat.

Zur Messung der natürlichen und magnetischen Drehung diente ein Lippichscher (26) Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde von der Firma Schmidt & Hänsch.

Das Licht durchläuft bei ihm ein Glansches Polarisationsprisma mit geraden Endflächen und passiert dann zwei kleinere, die je nur ein Drittel des Gesichtsfeldes einnehmen und die wegen der damit verbundenen Schwächung des Lichtes keine geraden Endflächen besitzen. Die Hauptschnitte dieser beiden kleineren Polarisations-

prismen sind parallel zueinander und bilden mit dem großen den Halbschattenwinkel *e*. Mittels eines kleinen feststellbaren Hebels läßt sich dieser Winkel *e* verändern und damit auch die Empfindlichkeit der Apparatur. Mit der Veränderung von *e* ist auch eine Änderung der Nullstellung des Analysators verbunden, die bei letzterem mit Hilfe einer kleinen Schraube, durch welche eine Drehung des Analysator-Nicols bewirkt wird, wieder korrigiert werden kann.

Da mit dem Fernrohr auf die Kanten der beiden Halbprismen visiert wird, so ist zur Erlangung guter Beobachtungsresultate notwendig, daß diese Kanten sehr genau geschliffen sind. Ist dies nicht der Fall, so erhält man im Gesichtsfelde keine schmalen und scharfen Trennungslinien, sondern dunkle breite Streifen.

Bei dem verwendeten Halbschattenapparat war das Gesichtsfeld in dieser Beziehung einwandfrei. Daß bei jeder Messung für einen genau zentrierten Strahlengang in der Apparatur gesorgt wurde, braucht wohl kaum weiter erwähnt zu werden.

Die Ablesungen am Teilkreis ließen sich mit Hilfe zweier um 180° voneinander entfernten Nonien auf 0,01° genau ausführen. Die beiden Ablesungen stimmten auf 0,002° miteinander überein.

Eichung des Monochromators.

Bei Untersuchungen über das optische Drehvermögen spielt die Monochromasie und der Schwerpunkt der verwendeten Lichtart eine Hauptrolle. Meistens werden deshalb Spektrallinien aus dem Bogenspektrum verschiedener Metalle oder der Quecksilberlampe verwendet. Da dies aber wegen Regulierung und Justierung etwas umständlich ist, benutzt man in der Technik und in chemischen Laboratorien ein mehr oder weniger breites Spektralgebiet, das aus dem kontinuierlichen Spektrum einer Nernstlampe ausgeblendet wird. Man erhält aber hiermit nur dann gute und einwandfreie Beobachtungsresultate, wenn man die Breite und den Schwerpunkt des ausgeblendeten Spektralteiles kennt.

Die in dieser Arbeit angeführten Beobachtungsresultate sind mit einem solchen Apparate erhalten worden. Das zur Verwendung gelangte Spektralgebiet ist aber genau definiert und ebenso dessen Schwerpunkt.

Vor der Benutzung des Apparates habe ich die Dispersionskurve des Monochromators mit Hilfe eines Zink-, Kupfer- und Kobaltbogens sowie der Natriumflamme aufgenommen. Diese Bestimmung geschah mit 0,01 mm breitem Ein- und Austrittsspalt des

Lichtes. Aus den Abmessungen des Monochromators ergab sich dann die Breite des Spektrums am Austrittsspalte.

Ich habe nun für die vorliegende Dispersionskurve die Gleichung aufgestellt. Durch Differentiation erhielt ich die Tangente für jeden Punkt an dieser Dispersionskurve, mit deren Hilfe ich weiter die Breite des durch den Austrittsspalt aus dem kontinuierlichen Spektrum des Nernstbrenners ausgeblendeten Spektralgebietes berechnen konnte.

Von den zwei Möglichkeiten, den Austrittsspalt konstant zu lassen, also die Breite des ausgeblendeten Teiles in Angström-Einheiten zu variieren, oder den Spalt zu variieren und das ausgeblendete Spektralgebiet für jede zur Messung benutzte Lichtfarbe konstant zu lassen, benutzte ich die zweite. Es zeigte sich nämlich, daß der mittlere Fehler hierbei bedeutend kleiner wurde als bei der ersten Methode.

Die Breite des ausgeblendeten Spektralgebietes betrug 10,2 A.-E. Ich habe die Dispersionskurve hierfür als linear angenommen und das Mittel, unter Berücksichtigung der Breite des Spaltes beim Eichen, als optischen Schwerpunkt betrachtet. Die Drehungswinkel der untersuchten aktiven Substanzen habe ich für folgende optischen Schwerpunkte bestimmt:

6548,0 A.-E.
5893,0 „
5441,9 „
4861,4 „
4548,4 „
4306,4 „

II. Magnetfeld.

Für die Bestimmung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene kommen zur Erzeugung eines Magnetfeldes zwei Fälle in Betracht:

1. Erregung mittels Elektromagneten,
2. Erregung mittels Spule ohne Eisenkern.

Da die mir zur Verfügung gestellte Substanzmenge durchschnittlich 5—10 ccm betrug, so wählte ich die zweite Methode, insbesondere auch deshalb, weil sich mit ihr viel leichter ein homogenes Feld erzielen läßt. Für die Spulenkonstruktion war maßgebend, mit möglichst geringem Wicklungsquerschnitt ein möglichst starkes Feld zu erhalten, ohne daß sich die im Innern der Spule

befindliche Substanz erwärmt. Es wurde deshalb vom Instituts-mechaniker folgende Spule nach meinen Angaben gebaut: Länge 44 cm, Durchmesser 15 cm, versehen mit einem Wasserkühlmantel im Innern. Die Maße sind aus der Zeichnung ersichtlich (Fig. 8, siehe Seite 278). Der verwendete Kupferdraht hatte einen Durchmesser von 3,0 mm, war zweimal mit Baumwolle umsponnen und hatte ein Totalgewicht von 42 kg. Die Spule wurde in zwei Hälften gewickelt, die parallel geschaltet werden können. Die gesamte Drahtwindungszahl betrug 2180 Windungen bei einem Gesamtwiderstande von 1,65 Ohm. Bei der benutzten Spannung (Akkumulatoren) von 120 Volt konnte ein Strom von 60 Amp., allerdings nur kurze Zeit, durch die Spule getrieben werden. Das Feld war dann von der Größenordnung von 3600 Gauss.

Die genaue Feldstärkebestimmung habe ich mit der magnetischen Drehung des Wassers ausgeführt. Diese wurde absolut von Rodger und Watson (27) und von Agerer (28) für Na-Licht bei der Temperatur von 20° bestimmt. Die von ihnen übereinstimmend angegebene Verdetsche Konstante ist:

$$R = 0{,}01309,$$

wo R definiert ist durch:

$$R = \frac{\alpha'}{l H \cos \beta},$$

dabei bedeuten:

α' die magnetische Drehung in Minuten,
H die Feldstärke in Gauss,
l die Länge der Schicht in cm und
β den Winkel des Lichtstrahles mit der Feldrichtung.

Ich habe die Messung unter den gleichen Bedingungen wiederholt mit einem Glasrohre von 4,9968 cm Länge. Die Stromstärke bestimmte ich wie bei allen späteren Messungen, mit einem Siemens-Präzisionsampèremeter von 75 Amp. Meßbereich. 0,1 Amp. konnte hiermit noch genau geschätzt werden.

Das benutzte destillierte Wasser wurde vor der Verwendung durch längeres Kochen luftfrei gemacht und dann in die mit Salpetersäure und Alkohol gereinigte Polarisationsröhre eingefüllt.

Die Temperatur der im Polarisationsrohr befindlichen Flüssigkeit habe ich indirekt bestimmt dadurch, daß ich die Temperatur des ein- und ausfließenden Kühlwassers zum speziellen Kühlmantel des Polarisationsrohres maß und den Mittelwert hieraus gleich der Temperatur der zu untersuchenden Substanz setzte. Dies ist ohne

weiteres gestattet, da die Zuführungen des Kühlwassers zum Polarisationsrohr vollständig symmetrisch verliefen. Die Thermometer waren an ein Normal angeschlossen.

Die Messung führte ich so aus, daß ich für verschiedene Stromstärken die magnetische Drehung maß und die erhaltenen Drehwinkel, ausgedrückt in Graden, durch die doppelte Stromstärke dividierte. Dieser Quotient $D/2J$ zeigte keine Abhängigkeit von der angewandten Stromstärke, d. h. die Feldstärke ist genau proportional der Stromstärke. Dieses $D/2J$ habe ich in zwei zwei Monate auseinander liegenden Meßreihen von je etwa 30 Einzelablesungen bestimmt zu:

0,033124 und 0,033122,

also Mittelwert:

$$\frac{D}{2J} = 0{,}033123 \pm 0{,}000020.$$

Die Übereinstimmung ist bemerkenswert.

Hiermit berechnet sich die Feldstärke zu 30,3838 Gauss für 0,5 Amp. in meiner Spule also 3646,0 Gauss für 60 Amp. Die Verdetsche Konstante der später untersuchten Substanzen wird einfach durch Division der Größe $D/2J$ durch 2,5304 erhalten, wie man sich durch Berechnung aus $R = \frac{\alpha'}{l H \cos \beta}$ leicht überzeugen kann.

Bei der Bestimmung der magnetischen Drehung irgend einer Flüssigkeit ist nun selbstverständlich zu berücksichtigen, daß die magnetische Drehung der Glasverschlußplatten des Polarisationsrohres in der Ablesung enthalten ist, ebenso eine eventuelle Drehung, die durch die Einwirkung des Feldes auf die Nicols etc. hervorgerufen sein könnte. In den vorher angeführten Zahlen für die magnetische Drehung des Wassers sind diese Faktoren schon eliminiert.

Erregte ich das Magnetfeld, ohne in die Spule ein Rohr oder eine Substanz eingeführt zu haben, so war bis zu den höchsten Feldstärken kein Einfluß des Feldes auf die Nicols zu konstatieren. Er lag jedenfalls innerhalb der Beobachtungsfehler.

Bei Einführung des mit Kühlmantel versehenen Polarisationsrohres in die Spule ohne weiteren Inhalt ergab sich für die magnetische Drehung der Verschlußplatten des Rohres aus je 25 Einzelmessungen für die verschiedenen Wellenlängen folgende Drehungen:

λ (in A.-E.)	$D/2J$
6548,0	0,002513 ± 0,00003
5893,0	0,003329 ± 0,00002
5441,9	0,004118 ± 0,00002
4861,4	0,005628 ± 0,00005

III. Refraktometer.

Zur Bestimmung des Brechungsindizes der polarimetrisch gemessenen Lösungen und Flüssigkeiten diente das bekannte Pulfrichsche Refraktometer aus der Firma Zeiss in Jena (29). Es hat vor den Hohlprismenapparaten den Vorteil, daß man zur Messung nur wenig Substanz braucht.

Bedingungen zur Erhaltung einwandfreier Meßresultate sind hierbei: streifender Eintritt des Lichtes, gleiche und konstante Temperatur des Glaswürfels und der Flüssigkeit und natürlich scharfe Einstellung des Fernrohres auf das Fadenkreuz.

Fällt das Licht nicht streifend ein, so wird der abgelesene Grenzwinkel zu groß und das Brechungsvermögen der Flüssigkeit als zu klein bestimmt, weil:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha},$$

N = Brechungsvermögen des Glaswürfels,

n = Brechungsvermögen der Flüssigkeit.

Haben Flüssigkeit und Glaswürfel nicht dieselbe und nicht konstante Temperatur, so wird die Grenzlinie, auf die das Fadenkreuz eingestellt wird, unscharf und verschwommen. Die Zeitdauer, die es braucht, bis Flüssigkeit und Glaswürfel dieselbe Temperatur angenommen haben, ist verschieden und hängt ab von der Höhe der Temperatur und von der Wärmeleitfähigkeit des Glases und der untersuchten Flüssigkeit.

Ich wartete jedesmal mindestens eine halbe Stunde, bis ich die Messung begann. Diese relativ kurze Zeit ist berechtigt dadurch, daß die Temperatur, bei der die Messung ausgeführt wurde, immer 20,0°, also nahezu Zimmertemperatur betrug. Die Messung wurde auf jeden Fall erst begonnen, wenn die Grenzlinie absolut scharf im Gesichtsfelde des Fernrohres war.

Zur Erzeugung und Konstanthaltung der gewünschten Temperatur konstruierte ich mir, da der von der Firma Zeiss mitgelieferte Heizapparat durchaus ungenügend war, eine besondere Heizvorrichtung. Sie bestand aus einem Glasrohr von 2,5 cm Durchmesser, in das auf eine Länge von ca. 30 cm eine Nickelinspirale eingeführt war, die durch den Strom aus einer Akkumulatorenbatterie des Instituts erhitzt wurde. Zur Feinregulierung schaltete ich vor die Heizspirale einen Schiebewiderstand ein. Vor der Messung ließ ich das Wasser, das dem städtischen Wassernetz entnommen wurde, ca. 1—2 Stunden laufen, bis seine Temperatur konstant geworden

war, dann regulierte ich mit der Heizspirale die Temperatur auf 20,0° ein. Diese Temperatur konnte mit Leichtigkeit auf 0,2° konstant gehalten werden, bei einiger Sorgfalt sogar unter 0,1°. Mit derselben Heizspirale habe ich auch die Temperatur der Polarisationsröhren konstant gehalten. Die verwendeten Thermometer waren alle an ein Normal angeschlossen.

Lichtquelle für das Refraktometer.

Das Refraktometer, für dessen Glaswürfel der Brechungsindex für jede zur Messung benutzte Wellenlänge bekannt sein muß, wird vom Fabrikanten nur für vier Wellenlängen geeicht, nämlich für die C-, F-, G- und Na-Linie. Genau bestimmt wird für eine Substanz der Brechungsindex für die Na-Linie, während die andern Brechungsindizes aus Differenzmessungen hierzu mitgegebenen Tabellen entnommen werden können. Man ist also an bestimmte Wellenlängen für die Messung gebunden. Als Lichtquelle dient die Na-Flamme und eine Wasserstoffröhre.

Da meine Drehungsmessungen mit anderen Lichtwellenlängen ausgeführt wurden, so mußte ich eine andere Lichtquelle suchen, wenn ich auch die Brechungsindizes für die gleichen Wellenlängen bestimmen wollte. Hierzu benutzte ich den Monochromator des Polarisationsapparates. Die Trommel und der Austrittsspalt des Lichtes wurden aber so berechnet und eingestellt, daß die kürzeste durch den Spalt austretende Wellenlänge gerade die zur Messung benötigte war.

Infolge Benutzung anderer Wellenlängen — außer Na-Linie und F-Linie — war ein Gebrauch der Tabellen nicht möglich. Ich mußte vielmehr den Brechungsindex N des Glaswürfels am Refraktometer für jede der von mir benutzten Wellenlängen bestimmen und dann hiermit aus der Formel $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha}$ den Brechungsindex für die Flüssigkeit berechnen. Die Bestimmung von N habe ich nun nicht experimentell, sondern rechnerisch ausgeführt.

Für den Glaswürfel sind vier Brechungsindizes bekannt, also kann ich im besten Falle mit einer vierkonstantigen Dispersionsformel rechnen, die zudem die Bedingung erfüllen muß, die Dispersionskurve gut wiederzugeben, wofür wiederum ein experimenteller Beweis vorliegen muß. Diesen Bedingungen genügt die verkürzte Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \cdot$$

Hierin sind M_1 M_2 und λ_k Konstante. Die λ_k bedeuten Eigenschwingungen in den im Glase vorhandenen Molekülen. Nehmen wir zur Vereinfachung der Konstantenberechnung an, λ_2 sei groß gegen λ_1, d. h. das Glas sei sehr diatherman, so kann die Formel entwickelt werden in:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - \left(\frac{M_2}{\lambda_1^2} + \frac{M_2 \lambda^2}{\lambda_1^4} + \frac{M_2 \lambda^4}{\lambda_1^6} + - + - -\right).$$

Unter den gemachten Voraussetzungen nehmen die Glieder in der Klammer rasch an Größe ab und wir können nach dem zweiten abbrechen und setzen:

$$n^2 = a + \frac{M_1}{\lambda_2 - \lambda_0^2} - k\lambda^2, \quad \text{wo } a = n_\infty^2 - \frac{M_2}{\lambda_1^2}; \quad k = \frac{M_2}{\lambda_1^4}.$$

Diese Formel wurde experimentell von Rubens (30) unter anderem auch für schweres Silikatflint geprüft. Ein Vergleich mit den Beobachtungen zeigte, daß für das sichtbare Spektralgebiet — auf das es hier ankommt — Differenzen von höchstens einer Einheit in der fünften Dezimale auftraten. Die zur Berechnung der Konstanten nötigen Werte lagen dabei alle im sichtbaren Teile des Spektrums.

Die Werte der Brechungsindizes des von Rubens untersuchten Flintglases und des an meinem Apparat befindlichen Glaswürfel sind:

λ	n (Rubens)	n (Apparat)
6563,3 A.-E.	1,743488	1,74359
5893,2 „	1,751094	1,75120
4861,6 „	1,770658	1,77078
4325,8 „	—	1,78787

Wie man sieht, stimmen die Brechungsindizes der beiden verschiedenen Gläser fast vollständig überein. Dies berechtigt dazu anzunehmen, daß auch die für die andern Wellenlängen berechneten N-Werte dieselbe Übereinstimmung mit den experimentell zu findenden Werten hat.

Ich gebe hier die mit den vier angegebenen Brechungsindizes berechneten Konstanten der Gleichung, da sie vielleicht auch anderweitig von Nutzen sein können. Sie sind:

$$\lambda_0^2 = 0{,}0205280, \qquad -k = 0{,}0175151,$$
$$M = 0{,}0450654, \qquad a = 2{,}9226970.$$

Berechne ich hiermit die N^2-Werte für die im späteren benutzten Wellenlängen, so erhalte ich:

λ	N^2
6548,4	3,040531
5442,0	3,091424
4861,4	3,135985
4548,4	3,168734

Mit diesen Werten habe ich (außer den Werten für die D-Linien, die der Tabelle entnommen wurden) aus

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 a}$$

die Brechungsindizes für die Flüssigkeiten berechnet.

IV. Konzentrations- und Dichtebestimmungen.

Bei der Herstellung der Lösungen benutzte ich als Wägfläschchen ein einfaches Pyknometer, dessen Kapillare ich oben zuschmolz. Zuerst wurde die reine Substanz eingefüllt und gewogen und dann das zum Verdünnen nötige Benzol eingefüllt und die Lösung gewogen. Das Fläschchen wurde jedesmal vor Gebrauch mit Alkohol und Äther gereinigt.

Nach diesen Wägungen führte ich die Konzentrationsbestimmungen aus. Bei den Campherlösungen benutzte ich dazu ein einfaches Pyknometer von 15 ccm Inhalt, bei den andern Substanzen ein solches von 5 ccm. Die Dichtebestimmungen wurden mehrere Male mit aller Sorgfalt ausgeführt. Die Temperatur wurde in einem Thermostaten sehr konstant auf 20,0° gehalten und direkt mit einem Baudin-Normalthermometer gemessen. Das Pyknometer wurde im Minimum eine halbe Stunde im Bade gelassen, dann gut getrocknet und rasch gewogen.

Die zu den Wägungen benutzte Wage stammt von A. Rüprecht (Wien) und war auf eine Empfindlichkeit eingestellt, daß 0,1 mg Übergewicht einen Ausschlag von 1 Skalenteil gaben. Die Gewichtsstücke waren aus Nickel und die kleinen von 1 g abwärts aus Platin. Sie waren alle an das Pariser Normal angeschlossen.

V. Längenmessung der verwendeten Polarisationsröhren.

Die Längen der verwendeten Polarisationsrohre, die zur Berechnung der spezifischen Drehung bekannt sein muß, habe ich mit einem Töpferschen Meßmikroskop, wie es zur Ausmessung von Spektralaufnahmen benutzt wird, bestimmt. Die Rohre hatten, mit Ausnahme des zur Bestimmung der magnetischen Drehung des Camphers verwendeten, eine Länge von 5 cm.

Für die Messung habe ich zuerst die Schraubenspindel am Meßmikroskop mit Hilfe eines Quarznormales verifiziert und dann denselben Teil der Spindel zur Messung der Rohrlänge benutzt. Aus mehreren Messungen ergab sich die Länge des Polarisationsrohres zu:

$$4{,}99684 \pm 0{,}000028 \text{ cm}.$$

Die Länge des zweiten Rohres, das wegen der Ansätze zur Zuführung des Kühlwassers mit dem Meßmikroskop nicht ausgemessen werden konnte, habe ich durch Messung der natürlichen Drehung der Substanz Nr. 12 an das erste und somit auch an das Quarznormal angeschlossen. Die so bestimmte Länge des zweiten Rohres betrug:

$$5{,}00054 \pm 0{,}00034 \text{ cm}.$$

VI. Absorptionsmessungen.

Die Absorption, der von mir polarimetrisch gemessenen und auch mehrerer anderen, von H. Rupe und seinen Schülern auf Rotationsdispersion untersuchten Substanzen, habe ich auf dieselbe Art und mit demselben Apparate, wie in einer früheren Arbeit(31) bestimmt. Es genügt deshalb, darauf zu verweisen. Die einzige Abweichung ist eine genauere Bestimmung der Schichtdicke, die ich diesmal für jede untersuchte Substanz neu ausführte, wenngleich auch die frühere Arbeit in dieser Hinsicht nichts zu wünschen übrig ließ.

C. Experimenteller Teil.

I. Magnetische Drehung.

a) Vorversuche und Verdetsches Gesetz(4).

Bevor ich in die genauen Untersuchungen eintrat, habe ich, um die Meßmethoden usw. kennen zu lernen, mehrere Vorversuche angestellt.

Zur Messung der magnetischen Drehung benutzte ich den Campher. Da die später untersuchten Substanzen erst hergestellt wurden und es nicht vorauszusehen war, ob sich unter ihnen neben flüssigen auch feste Substanzen befinden würden, so versuchte ich gerade mit Campher festzustellen, ob das Verdetsche Gesetz wirklich genau gilt oder ob Abweichungen und in welcher Größe vorhanden seien.

Das Verdetsche Gesetz sagt aus, daß die magnetische Drehung einer Substanz, die in irgendeinem Lösungsmittel gelöst ist, vollständig unabhängig ist, sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Konzentration oder, mit andern Worten, die Einwirkung der elektrischen und magnetischen Felder der verschiedenen Moleküle des Lösungsmittels und der gelösten Substanz ist für die magnetische Drehung vollständig ohne Bedeutung; die magnetische Drehung

einer Substanz hängt nur ab von der Zahl der im Kubikzentimeter der Lösung befindlichen Moleküle der gelösten Substanz, also:

$$R(m_1 + m_2) = R_1 m_1 + R_2 m_2 ,$$

wo bedeuten:

R die Verdetsche Konstante der Lösung,
R_1 die Verdetsche Konstante der gelösten Substanz,
R_2 die Verdetsche Konstante des Lösungsmittels,
m_1 und m_2 die entsprechenden Volumkonzentrationen, wo $m = p \cdot d$ (p = Prozentgehalt, d = Dichte).

Hieraus folgt für die gelöste Substanz:

$$R_1 = \frac{R(m_1 + m_2) - R_2 m_2}{m_1} .$$

Der für diese Untersuchung nötige Campher und auch alle anderen später untersuchten Substanzen wurden mir von der organischen Abteilung der chemischen Anstalt der hiesigen Universität zur Verfügung gestellt.

Zur Reinigung wurde der Campher in Alkohol gelöst, mit H_2O ausgefällt und dann nach vorläufiger Trocknung auf einem Tonteller etwa zwei Tage im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Das als Lösungsmittel dienende Benzol wurde mit $AlCl_3$ und Natriummetall etwa 24 Stunden gekocht; es war dann thiophen- und wasserfrei. Vor der Verwendung des so behandelten Benzols habe ich noch sein Absorptionsspektrum aufgenommen, an Hand dessen ich leicht sehen konnte, ob es rein war.

Zur Bestimmung der magnetischen Drehung stellte ich mir folgende drei Kampherlösungen her:

Dichte	% Campher	Campher	Benzol	Lösung
0,9176	47,9488	43,9978	47,762	I.
0,9042	31,1096	28,1293	62,2907	II.
0,8930	15,6392	13,9658	75,3342	III.

Die Dichte d ist hierbei reduziert auf Wasser von 4^0 und auf einen Barometerstand von 760 mm Hg. Die Konzentration wurde berechnet aus $c = p \cdot d$, wo p den Prozentgehalt an Campher bedeutet. Die Dichte ist genau auf etwa drei Einheiten in der vierten Dezimale.

Bei der Messung habe ich den Hauptwert auf die magnetische Drehung und auf konstante Temperatur gelegt. Die natürliche Drehung habe ich nur etwa dreimal abgelesen; sie ist deshalb nicht genau. Eine Ausnahme bildet die natürliche Drehung für die

D-Linien. Diesen Wert habe ich genau bestimmt. Er genügt, um Vergleiche mit anderen Messungen anzustellen. Eine Prüfung meiner Daten mit denen Landolts(32) ergab gute Übereinstimmung.

Die magnetische Drehung wurde mit einem 20 cm-Polarisationsrohr bestimmt. Die Zahl der Ablesungen für eine bestimmte Wellenlänge betrug etwa 20. Die Mittelwerte hieraus, nach Subtraktion der magnetischen Drehung der Glasverschlußplatten sind die folgenden:

Verdetsche Konstante der Campherlösungen.

$\lambda =$	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4
Lösung I	$0{,}01789_2$	$0{,}02260_4$	$0{,}02708_9$	0,035428
Lösung II	$0{,}02007_5$	$0{,}02541_0$	$0{,}03045_9$	$0{,}03973_6$
Lösung III	$0{,}02189_8$	$0{,}02777_1$	$0{,}03328_4$	$0{,}04350_9$

und die Drehung des reinen Benzols

Benzol	$0{,}02358_8$	$0{,}03008_3$	$0{,}03607_5$	$0{,}04718_6$

Die hiermit für die einzelnen Lösungen und Wellenlängen berechnete Verdetsche Konstante für Kampher wird:

$\lambda =$	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4
Lösung I	0,011707	0,01448	0,01733	0,02266
Lösung II	0,01229	0,01506	0,01802	0,02323
Lösung III	0,01274	0,01529	0,01822	0,02367

Hieraus sieht man ohne weiteres, daß das Verdetsche Gesetz nicht gilt. Es folgt auch, daß mit abnehmender Konzentration die Verdetsche Konstante R zunimmt und daß die Differenz zwischen den R-Werten der einzelnen Lösungen für alle Wellenlängen eine konstante Zahl ist. Dies zeigt folgende Tabelle:

Differenz zwischen Lösung	I u. II	I u. III
$\lambda = 6548{,}0$	0,00059	0,00104
$\lambda = 5892{,}95$	0,00058	0,00081
$\lambda = 5441{,}9$	0,00069	0,00089
$\lambda = 4861{,}4$	0,00057	0,00101

Dies würde also heißen, die Rotationsdispersionskurve der magnetischen Drehung verschiebt sich für die einzelnen Lösungen parallel. Die Krümmung der Kurve bleibt für alle Konzentrationen dieselbe.

b) Weitere Messungen.

Da die eben besprochene Meßreihe an Campher meine erste war und sie nur zur Orientierung betreffend Genauigkeit usw. dienen sollte, und schließlich die Zahl der Ablesungen nur etwa 20 für eine bestimmte Wellenlänge betrug, ist ihr nicht der Wert, den die nun folgenden Messungen haben, zuzulegen.

Ich habe, weil mich die Frage interessierte, noch eine Prüfung des Verdetschen Gesetzes als allerletzte meiner Untersuchungen mit einer flüssigen Substanz vorgenommen. Eine Flüssigkeit hat den Vorteil, daß ihre wirkliche magnetische Drehung ohne Lösungsmittel gemessen werden kann.

Die Flüssigkeit war der Bornylencarbonsäureester des 3-Methylpentanols. Sie ist im späteren unter der Nr. 12 angeführt. Von ihr stellte ich zwei Lösungen in Benzol her. Die Daten der Lösungen sind:

Substanz Nr. 12.

Lösung	Dichte	% Substanz	% Benzol	C (Substanz)	C (Benzol)
Reine Substanz	0,94821	100	0	0,94821	0
I	0,9163	58,6362	41,3638	0,53728	0,37902
II	0,8935	24,9125	75,0875	0,22260	0,67091

Die Dichten sind wiederum auf Wasser von 4^0 und auf einem Barometerstand von 760 mm Hg bezogen. Die Dichte der reinen Substanz ist genau auf 4 Einheiten in der fünften Dezimale, die der Lösung I und II auf 1—2 Einheiten in der vierten Dezimale. Der Prozentgehalt ist von derselben Genauigkeit.

Die Messung der magnetischen Drehung habe ich mit dem früher erwähnten Polarisationsrohr von 4,99684 cm Länge ausgeführt. Die Temperatur betrug $20{,}0^0 \pm 0{,}2^0$.

Für die Lösungen I und II habe ich nur die Drehungen für gelb und grün bestimmt, für die reine Substanz noch die für rot und blau. Die Zahl der Ablesungen betrug jedesmal etwa 50. Die so erhaltenen Mittelwerte der magnetischen Drehungen für die Lösungen I und II und die reine Flüssigkeit sind, nach Abzug der Glasverschlußplatten:

Verdetsche Konstante der Substanz Nr. 12.

	$\frac{R}{(\lambda = 5892{,}95)}$	$\frac{R}{(\lambda = 5441{,}9)}$
Reine Substanz	$0{,}014484_5$	$0{,}017488$
Lösung I	$0{,}021000$	$0{,}025110$
Lösung II	$0{,}026113$	$0{,}031368$

Die Verdetsche Konstante für Benzol wurde nach einer exakten Neubestimmung: $0{,}029754$ $0{,}035721$

Berechne ich hiermit die Verdetsche Konstante aus den Lösungen I und II für die reine Substanz, so folgt:

	$\frac{R}{(\lambda = 5892{,}95)}$	$\frac{R}{(\lambda = 5441{,}9)}$
Reine Substanz (beob.)	0,014076	0,016578
Aus Lösung I (ber.)	0,014824	0,017623
Aus Lösung II (ber.)	0,015140	0,018248

Aus diesen Zahlen folgt mit Sicherheit, daß das Verdetsche Gesetz für diese Substanz nicht gilt. Weiter folgt, daß die Abweichungen für $\lambda = 5441{,}9$, also die kleinere Wellenlänge, größer sind als für $\lambda = 5892{,}95$, auch prozentual.

Trägt man die R-Werte als Funktion der Konzentration in einem Koordinatensystem auf, so zeigt sich, daß R keine lineare Funktion der Konzentration, sondern von höherer Ordnung ist. R nimmt hier, wie beim Kampher, bei abnehmender Konzentration größere Werte an. Im Gegensatz zum Campher nimmt aber hier die Differenz zwischen den R-Werten mit abnehmender Wellenlänge zu, während sie bei jenem eine Konstante zu sein scheint. Mit diesen Messungen ist gezeigt, daß das Verdetsche Gesetz bei beiden untersuchten Substanzen nicht gilt.

In der Literatur finden sich zum Verdetschen Gesetze gleichviel bestätigende wie verneinende Resultate. Es läßt sich aber nicht entscheiden, welche Klasse von Substanzen dem Gesetze folgt und welche nicht. Die Zahl der Beobachtungen ist hierfür noch zu gering. Die hauptsächlichsten sind unter (33) angeführt.

c) Das Wiedemannsche Gesetz.

G. Wiedemann (1) fand bei einer Untersuchung im Jahre 1851, daß bei Terpentinöl, Zitronenöl und Quarz die magnetische Drehung der natürlichen proportional sei. Er stellt es späteren Untersuchungen anheim, zu ergründen, ob das Gesetz allgemein gültig sei. Nach Wiedemann soll also sein:

$$\frac{n_1}{m_1} = \frac{n_2}{m_2} = \frac{n_3}{m_3} = - - - - = \text{const.},$$

also auch:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2}{m_1}, \quad \frac{n_3}{n_1} = \frac{m_3}{m_1} \text{ usw.},$$

also auch die Drehungsverhältnisse sollen bei natürlicher und magnetischer Drehung dieselben sein.

Ich habe nun an 8 verschiedenen Substanzen zu entscheiden versucht, ob dem Wiedemannschen Gesetze wirklich eine allgemeine Gültigkeit zukommt.

Fünf dieser Substanzen stammen aus der unlängst veröffentlichten Arbeit von Courvoisier (34). Es sind Methylen-Camphersderivate. Die Substanzen wurden kurz vor der Messung frisch destilliert. Sie scheinen ein Gemisch von 2 Isomeren gewesen zu sein, die sich umlagerten, da die natürliche Drehung nicht konstant, sondern eine Zeitfunktion war. Ich werde hierauf bei Besprechung der natürlichen Drehung näher eingehen.

Die andern drei Substanzen stammen aus einer eben veröffentlichten Arbeit von F. Vonäsch*). Ihre natürliche Drehung war konstant.

Tabelle 1.

Natürliche Drehung (α).

Substanz	α_{6548}	α_{5893}	α_{5442}	α_{4861}
Äthyl-M.-C.	52,811 (± 0,0035)	70,276 (± 0,0028)	88,508 (± 0,0042)	126,808 (± 0,008)
Butyl-M.-C.	47,352 (± 0,0066)	63,060 (± 0,0036)	79,326 (± 0,0045)	113,752 (± 0,013)
N.-Amyl-M.-C.	49,292 (± 0,0054)	65,616 (± 0,0022)	82,611 (± 0,0031)	118,431 (± 0,0064)
J.-Amyl-M.-C.	49,186 (± 0,0038)	65,413 (± 0,0024)	82,195 (± 0,0046)	117,455 (± 0,0071)
Butyliden-M.-C.	53,438 (± 0,0042)	71,232 (± 0,0020)	89,897 (± 0,0057)	129,400 (± 0,013)
Nr. 10	37,766 (± 0,0035)	48,704 (± 0,0028)	59,265 (± 0,0030)	79,221 (± 0,0070)
Nr. 11	35,730 (± 0,0010)	46,044 (± 0,0010)	56,058 (± 0,0059)	74,823 (± 0,0060)
Nr. 12	34,605 (± 0,0031)	44,614 (± 0,0024)	54,354 (± 0,0031)	72,571 (± 0,005)

Tabelle 2.

Magnetische Drehung $\left(\frac{D}{2J} = m\right)$.

Substanz	m_{6548}	m_{5893}	m_{5442}	m_{4861}
Äthyl-M.-C.	0,03141 (± 0,00004)	0,03943 (± 0,00002)	0,04638 (± 0,00003)	0,05861 (± 0,00007)
Butyl-M.-C.	0,03108 (± 0,00005)	0,03911 (± 0,00002)	0,04638 (± 0,00004)	0,05932 (± 0,00006)
N.-Amyl-M.-C.	0,03076 (± 0,00006)	0,03889 (± 0,00003)	0,04603 (± 0,00005)	0,05855 (± 0,00009)
J.-Amyl-M.-C.	0,03108 (± 0,00003)	0,03926 (± 0,00002)	0,04648 (± 0,00002)	0,05930 (± 0,00005)
Butyliden-M.-C.	0,03435 (± 0,00004)	0,04313 (± 0,00002)	0,05104 (± 0,00003)	0,06539 (± 0,00008)
Nr. 10	$0,03216_1$ (± 0,000027)	$0,04026_0$ (± 0,000023)	$0,04767_5$ (± 0,000038)	$0,06112_8$ (± 0,000057)
Nr. 11	$0,03186_8$ (± 0,000026)	$0,03988_8$ (± 0,000020)	$0,04745_8$ (± 0,000040)	$0,06098_3$ (± 0,000057)
Nr. 12	0,03007 (± 0,000022)	$0,03756_6$ (± 0,000015)	$0,04424_0$ (± 0,000020)	$0,05596_0$ (± 0,000040)

*) F. Vonäsch, Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der dreifachen Bindung auf das Drehungsvermögen opt. akt. Subst. Diss. Basel 1925.

Die für diese acht Substanzen von mir gemessenen Drehwinkel für die natürliche Drehung, ebenso diejenigen für die halbe Einheit der Stromstärke in meiner Magnetspule, sind in Tabelle 1 und 2 angeführt. (Die magnetische Drehung aller untersuchten Substanzen war genau der Feldstärke bis zu 3500 Gauss proportional.) Der Quotient n/m soll nun nach Wiedemann eine Konstante sein. Berechne ich dies, so erhalte ich die Zahlen der Tabelle 3.

Tabelle 3.

Quotient aus natürlicher und magnetischer Drehung $\left(\frac{n}{m} = w\right)$.

Substanz	$w_{6548,0}$	$w_{5892,95}$	$w_{5441,9}$	$w_{4861,4}$
Äthyl-M.-C.	1681	1782	1908	2165
Butyl-M.-C.	1523	1612	1710	1918
N.-Amyl-M.-C.	1602	1687	1795	2022
J.-Amyl-M.-C.	1583	1666	1768	1981
Butyliden-M.-C.	1556	1652	1761	1979
Nr. 10	1174	1210	1243	1296
Nr. 11	1121	1154	1181	1227
Nr. 12	1150	1188	1229	1297

Aus dieser Tabelle 3 folgt, daß die w-Werte nicht konstant sind, mithin das Wiedemannsche Gesetz für alle acht untersuchten Substanzen nicht gilt. Die Dispersion wächst bei der natürlichen Drehung bedeutend rascher mit abnehmender Wellenlänge als die der magnetischen Drehung. Weiter folgt, daß die Abweichungen bei den stärker drehenden Methylen-Campherderivaten größer sind als bei den schwächer drehenden Nr. 10 bis Nr. 12. Hier ist aber vielleicht nicht die natürliche Drehung maßgebend, sondern die optische Reinheit. Ich habe schon früher bemerkt, daß die Methylen-Campherderivate ein Gemisch zweier Isomeren seien. Dies würde eine Vermutung von J. A. Disch(35) bestätigen, die besagt, daß aktive Substanzen, welche Gemische oder als solche aufzufassen sind, das Wiedemannsche Gesetz entweder nur angenähert oder gar nicht erfüllen. Die Abweichungen, die seine von Kahlbaum als chemisch rein bezogenen Substanzen vom Wiedemannschen Gesetze zeigen, erklärte er durch Bildung aktiver oder inaktiver Molekülaggregate, eine Tatsache, die bei allen hier untersuchten Substanzen als ziemlich sicher bestehend anzunehmen ist.

In der Literatur habe ich keine Angaben über Substanzen gefunden, die das Wiedemannsche Gesetz streng erfüllen. Quarz allein scheint eine Ausnahme zu bilden. Während aber seine natürliche Drehung eine Temperaturfunktion ist, und beim Übergang in

eine andere Modifikation bei 575° einen Knick aufweist, so ändert sich die magnetische Drehung bei dieser Temperatur nicht und zeigt überhaupt keinen Temperaturkoeffizienten (36).

Die Literatur zum Wiedemannschen Gesetze ist unter (37) zusammengestellt.

II. Natürliche Drehung.

a) Chemische Struktur der untersuchten Substanzen.

Bevor ich auf einen Vergleich meiner Meßresultate mit den eingangs erwähnten Theorien eingehe, möchte ich die Zugehörigkeit der untersuchten Substanzen zu homologen Reihen angeben und dann das im weiteren notwendige Beobachtungsmaterial zusammenstellen und im Anschluß hieran gleich die sich ohne weiteres ergebenden Schlüsse ziehen.

Die ersten fünf Substanzen sind, wie schon erwähnt, Methylencampherderivate. Es sind:

1. Äthyl-M.-C.
2. Butyl-M.-C.
3. N. Amyl-M.-C.
4. J. Amyl-M.-C.
5. Butyliden-M.-C.

Von diesen fünf Körpern gehören nur die ersten drei streng zu einer homologen Reihe, 4 und 5 sind wegen der Verzweigung und der doppelten Bindung als Nebenglieder zu dieser homologen Reihe zu betrachten.

Die übrigen drei untersuchten Substanzen sind:

Nr. 10 Bornylencarbonsäureester des 3-Methyl-Pentinols ($C_{17}H_{24}O_2$).
Nr. 11 „ „ 3-Methyl-Pentenols ($C_{17}H_{26}O_2$).
Nr. 12 „ „ 3-Methyl-Pentanols ($C_{17}H_{28}O_2$).

Diese drei Körper stellen streng genommen keine homologe Reihe dar, können aber bis zu einem gewissen Grade doch als solche aufgefaßt werden. Unter einer homologen Reihe versteht man bekanntlich im engeren Sinne eine Reihe von Substanzen, die sich voneinander um ein CH_2 oder ein Vielfaches davon unterscheiden. Hier haben wir aber immer nur einen Unterschied von H_2. Das Fehlen des C-Atoms macht sich durch die einfache, doppelte und dreifache Bindung bemerkbar.

Von diesen drei Substanzen habe ich mir noch zwei oder drei Lösungen in Benzol hergestellt und diese auch zwecks Prüfung

der Lorentz-Livensschen und der Oseenschen Theorie auf Drehung und Refraktion untersucht.

b) Optische Konstanten der untersuchten Substanzen.

Die bei diesen acht Substanzen gemessenen Daten sind in den Tabellen 4—8 zusammengestellt. Dabei bedeuten:

λ die benutzte Wellenlänge des Lichtes,
α den am Teilkreis abgelesenen Drehungswinkel,
$[\alpha]$ die spezifische Drehung.

Sie ist für Flüssigkeiten $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ und für Lösungen $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot p \cdot d}$, wo l die Länge des verwendeten Polarisationsrohres in Dezimeter, d die Dichte, p den Prozentgehalt an aktiver Substanz bedeuten. n bedeutet den Brechungsindex.

Alle Größen sind bei einer Temperatur von 20,0° gemessen.

Tabelle 4.

Wellenlänge . .		6548,0 A.-E.	5892,95 A.-E.	5441,9 A.-E.	4861,4 A.-E.	4548,4 A.-E.
Nr. 1 Äthyl-M.-C. (d = 0,9509)	α	52,811 (±0,0035)	70,276 (±0,0028)	88,508 (±0,0042)	126,908 (±0,008)	162,853 (±0,032)
	$[\alpha]$	111,076	147,809	186,156	266,922	342,524
	n	1,48656 (±0,00003)	1,48964 (±0,00003)	1,49266 (±0,00002)	1,49793 (±0,00004)	1,50185 (±0,00008)
Nr. 2 Butyl-M.-C. (d = 0,9350)	α	47,352 (±0,0066)	63,060 (±0,0036)	79,326 (±0,0045)	113,752 (±0,013)	145,940 (±0,027)
	$[\alpha]$	101,288	134,888	169,681	243,320	312,170
	n	1,48415 (±0,00002)	1,48719 (±0,00002)	1,49010 (±0,00003)	1,49534 (±0,00005)	1,49896 (±0,00007)
Nr. 3 N.-Amyl-M.-C. (d = 0,9264)	α	49,292 (±0,0054)	65,616 (±0,0022)	82,611 (±0,0031)	118,431 (±0,0064)	151,936 (±0,027)
	$[\alpha]$	106,416	141,658	178,348	255,680	328,013
	n	1,48325 (±0,00002)	1,48635 (±0,00001)	1,48926 (±0,00002)	1,49444 (±0,00004)	1,49808 (±0,00007)
Nr. 4 J.-Amyl-M.-C. (d = 0,9266)	α	49,186 (±0,0038)	65,413 (±0,0024)	82,195 (±0,0046)	117,455 (±0,0071)	149,956 (±0,162)
	$[\alpha]$	106,164	141,189	177,412	253,518	323,669
	n	1,48320 (±0,00003)	1,48625 (±0,00002)	1,48926 (±0,00002)	1,49433 (±0,00004)	1,49808 (±0,00005)
Nr. 5 Butyliden-M.-C. (d = 0,9475)	α	53,438 (±0,0042)	71,232 (±0,0020)	89,897 (±0,0057)	129,400 (±0,013)	166,720 (±0,0365)
	$[\alpha]$	112,798	150,358	189,756	273,139	351,915
	n	1,49461 (±0,00003)	1,49802 (±0,00002)	1,50133 (±0,00002)	1,50717 (±0,00005)	1,51130 (±0,00007)

Aus den Tabellen 4 und 6—8 sieht man ohne weiteres, daß sowohl die Drehwinkel als auch die Brechungsindizes der Flüssig-

Tabelle 5.

		Gew. an Substanz	Gewicht Benzol	% Substanz	% Benzol	Dichte	Substanz $c = p \cdot d$	Benzol $c = p \cdot d$	Substanz $l \cdot p \cdot d$
Subst. Nr. 10	Lösg. I	0,8063	6,7558	10,6624	89,3376	0,88760	0,094640	0,79296	0,047325
	„ II	2,4567	8,2484	22,9490	77,0510	0,89794	0,206068	0,69187	0,103045
	„ III	5,4114	3,4234	61,2510	38,7490	0,93432	0,572280	0,36204	0,286171
	Reine Subst.	—	—	100	—	0,97478	—	—	0,487443
Subst. Nr. 11	Lösg. I	1,8666	5,6826	24,7262	75,2738	0,89630	0,22162	0,67468	0,11082
	„ II	3,1033	3,1146	49,9091	50,0909	0,91558	0,45696	0,45862	0,22850
	„ III	5,2630	2,2154	70,3760	29,6240	0,93264	0,65635	0,27629	0,32821
	Reine Subst.	—	—	100	—	0,95922	—	—	0,47966
Subst. Nr. 12	Lösg. I	1,9373	5,8391	24,9125	75,0875	0,89351	0,22260	0,67091	0,11131
	„ II	3,5496	2,5040	58,6362	41,3638	0,91630	0,53728	0,37902	0,26867
	Reine Subst.	—	—	100	—	0,94821	—	—	0,47416

Tabelle 6.

Substanz Nr. 10.

Wellenlänge . .		6548,0 A.-E.	5892,95 A.-E.	5441,9 A.-E.	4861,4 A.-E.	4548,4 A.-E.
Lösung I	α	3,320 (± 0,002)	4,272 (± 0,001)	5,215 (± 0,001)	6,968 (± 0,0056)	8,330 (± 0,014)
	$[\alpha]$	70,153	90,268	110,195	147,237	176,017
	n	1,49372 (± 0,00004)	1,49806 (± 0,00003	1,50224 (± 0,00002)	1,50961 (± 0,00005)	1,51489 (± 0,00010)
Lösung II	α	7,304 (± 0,0033)	9,400 (± 0,003)	11,438 (± 0,003)	15,292 (± 0,006)	18,306 (± 0,014)
	$[\alpha]$	70,882	91,222	111,000	148,401	177,650
	n	1,49039 (± 0,00003)	1,49443 (± 0,00003)	1,49827 (± 0,00002)	1,50528 (± 0,00004)	1,51003 (± 0,00007)
Lösung III	α	21,025 (± 0,0017)	27,061 (± 0,0026)	33,008 (± 0,001)	44,092 (± 0,0053)	52,743 (± 0,017)
	$[\alpha]$	73,470	94,562	115,344	154,076	184,306
	n	1,48576 (± 0,00003)	1,48939 (± 0,00002)	1,49270 (± 0,00002)	1,49874 (± 0,00004)	1,50296 (± 0,00007)
Reine Substanz	α	37,766 (± 0,0035)	48,704 (± 0,0028)	59,265 (± 0,0030)	79,221 (± 0,0070)	94,842 (± 0,014)
	$[\alpha]$	77,478	99,918	121,584	162,525	194,572
	n	1,48061 (± 0,00002)	1,48359 (± 0,00001)	1,48645 (± 0,00002)	1,49145 (± 0,00003)	1,49481 (± 0,00005)

keiten und Lösungen mit abnehmender Wellenlänge des benutzten Lichtes zunimmt. Ob die Dispersionsverhältnisse für die einzelnen

Tabelle 7.
Substanz Nr. 11.

Wellenlänge . .		6548,0 A.-E.	5892,95 A.-E.	5441,9 A.-E.	4861,39 A.-E.	4548,4 A.-E.
Lösung I	α	7,931 (± 0,0014)	10,228 (± 0,0021)	12,449 (± 0,0033)	16,610 (± 0,0071)	
	$[\alpha]$	71,566	92,294	112,335	149,883	
	n	1,49044 (± 0,00003)	1,49457 (± 0,00003	1,49849 (± 0,00002)	1,50552 (± 0,00005)	
Lösung II	α	16,501 (± 0,0036)	21,244 (± 0,0025)	25,895 (± 0,0036)	34,588 (± 0,004)	
	$[\alpha]$	72,214	92,972	113,326	151,370	
	n	1,48523 (± 0,00004)	1,48899 (± 0,00002)	1,49244 (± 0,00003)	1,49876 (± 0,00004)	
Lösung III	α	23,964 (± 0,0031)	30,872 (± 0,0026)	37,567 (± 0,0038)	50,195 (± 0,0042)	
	$[\alpha]$	73,014	94,062	114,460	152,936	
	n	1,48173 (± 0,00002)	1,48515 (± 0,00002)	1,48831 (± 0,00003)	1,49408 (± 0,00003)	
Reine Substanz	α	35,730 (± 0,0010)	46,044 (± 0,0010)	56,058 (± 0,0059)	74,823 (± 0,006)	89,606 (± 0,015)
	$[\alpha]$	74,490	95,993	116,870	155,992	186,811
	n	1,47676 (± 0,00002)	1,47973 (± 0,00001)	1,48252 (± 0,00001)	1,48757 (± 0,00003)	1,49091 (± 0,00004)

Tabelle 8.
Substanz Nr. 12.

Wellenlänge . .		6548,0 A.-E.	5892,95 A.-E.	5441,9 A.-E.	4861,4 A.-E.	4558,4 A.-E.
Lösung I	α	7,895 (± 0,004)	10,169 (± 0,0028)	12,379 (± 0,0024)	16,528 (± 0,0054)	
	$[\alpha]$	70,928	91,357	111,212	148,486	
	n	1,48878 (± 0,00003)	1,49282 (± 0,00002)	1,49670 (± 0,00002)	1,50359 (± 0,00004)	
Lösung II	α	19 267 (± 0,0036)	24,828 (± 0,0027)	30,250 (± 0,0036)	40,376 (± 0,0054)	
	$[\alpha]$	71,713	92,411	112,592	150,281	
	n	1,47957 (± 0,00003)	1,48310 (± 0,00002)	1,48638 (± 0,00001)	1,49219 (± 0,00005)	
Reine Substanz	α	34,605 (± 0,0031)	44,614 (± 0,0024)	54,354 (± 0,0031)	72,571 (± 0,005)	86,763 (± 0,023)
	$[\alpha]$	72,982	94,090	114,632	153,052	182,983
	n	1,46949 (± 0,00002)	1,472244 (± 0,00001)	1,47485 (± 0,000015)	1,47946 (± 0,00003)	

Substanzen und deren Lösungen die gleichen sind oder nicht, findet man dadurch, daß man die Quotienten zweier aufeinanderfolgender Drehwinkel oder Brechungsindizes bildet. Es ist dabei gleichgültig, ob man den kleineren durch den größeren dividiert oder umgekehrt. Ich habe der Übersichtlichkeit wegen den größeren durch den kleineren dividiert. Die Resultate sieht man in Tabelle 9 und 10.

Tabelle 9a.

Für die Drehungswinkel.

Substanz	$\frac{\alpha_{5892,95}}{\alpha_{6548,0}}$	$\frac{\alpha_{5441,9}}{\alpha_{5892,95}}$	$\frac{\alpha_{4861,4}}{\alpha_{5441,9}}$	$\frac{\alpha_{4548,4}}{\alpha_{4861,4}}$	$\frac{\alpha_{4861,4}}{\alpha_{6548,0}}$
Äthyl-M.-C.	1,3307	1,2594	1,4338	1,2832	2,4030
Butyl-M.-C.	1,3317	1,2579	1,4339	1,2829	2,4022
N.-Amyl-M.-C.	1,3312	1,2590	1,4336	1,2829	2,4026
J.-Amyl-M.-C.	1,3299	1,2565	1,4289	1,2767	2,3879
Butyliden-M.-C. . . .	1,3329	1,2620	1,4394	1,2884	2,4215

Tabelle 9b.

Für die Drehungswinkel.

		$\frac{\alpha_{5892,95}}{\alpha_{6548,0}}$	$\frac{\alpha_{5441,9}}{\alpha_{5892,95}}$	$\frac{\alpha_{4861,4}}{\alpha_{5441,9}}$	$\frac{\alpha_{4548,4}}{\alpha_{4861,4}}$	$\frac{\alpha_{4861,4}}{\alpha_{6548,0}}$
Substanz Nr. 10	Lösung I . . .	1,2867	1,2207	1,3361	1,1954	2,0987
	„ II . . .	1,2868	1,2168	1,3369	1,1971	2,0988
	„ III . . .	1,2870	1,2197	1,3357	1,1962	2,0971
	Reine Substanz	1,2896	1,2168	1,3367	1,1980	2,0974
	Mittelwerte:	1,2875	1,2185	1,3363	1,1966	2,0980
Substanz Nr. 11	Lösung I . . .	1,2896	1,2171	1,3342		2,0943
	„ II . . .	1,2873	1,2189	1,3357		2,0961
	„ III . . .	1,2886	1,2168	1,3361		2,0946
	Reine Substanz	1,2886	1,2174	1,3347	1,1975	2,0941
	Mittelwerte:	1,2885	1,2176	1,3352	1,1975	2,0948
Substanz Nr. 12	Lösung I . . .	1,2875	1,2173	1,3351		2,0934
	„ II . . .	1,2886	1,2183	1,3347		2,0956
	Reine Substanz	1,2892	1,2183	1,3351	1,1955	2,0971
	Mittelwerte:	1,2884	1,2180	1,3350	1,1955	2,0954

Hieraus sieht man, daß die Drehungsverhältnisse für die Substanzen Nr. 1—3 konstante gleiche Zahlen sind, während Nr. 4 und 5 herausfallen. Die beiden letzteren gehören aber auch nicht streng in die homologe Reihe.

Aus den Tabellen sieht man, daß für die Substanzen Nr. 10 bis 12 der Drehungsquotient eine Konstante ist sowohl für die Lösungen als auch die reinen Substanzen.

Tabelle 10a.

Für die Refraktion.

Substanz	$\frac{n_{5892,95}}{n_{6548,0}}$	$\frac{n_{5441,9}}{n_{5892,95}}$	$\frac{n_{4861,4}}{n_{5441,9}}$	$\frac{n_{4548,4}}{n_{4861,4}}$	$\frac{n_{4861,4}}{n_{6548,0}}$
Äthyl-M.-C.	1,002072	1,002027	1,00353	1,00262	1,00765
Butyl.-M.-C.	1,002048	1,001956	1,00354	1,00242	1,00753
N.-Amyl.-M.-C.	1,002090	1,001958	1,00348	1,00244	1,00754
J.-Amyl.-M.-C.	1,002056	1,002025	1,00340	1,00251	1,00750
Butyliden-M.-C.	1,002281	1,002210	1,00389	1,00274	1,00840

Tabelle 10b.

Für die Refraktion.

		$\frac{n_{5892,95}}{n_{6548,0}}$	$\frac{n_{5441,9}}{n_{5892,95}}$	$\frac{n_{4061,4}}{n_{5441,9}}$	$\frac{n_{4548,4}}{n_{4861,4}}$	$\frac{n_{4861,4}}{n_{6548,0}}$
Substanz Nr. 10	Lösung I . .	1,00291	1,00279	1,00491	1,00350	1,01063
	„ II . .	1,00271	1,00257	1,00468	1,00316	1,00999
	„ III . .	1,00244	1,00222	1,00405	1,00282	1,00873
	Reine Substanz	1,00201	1,00193	1,00336	1,00225	1,00732
Substanz Nr. 11	Lösung I . .	1,00277	1,00262	1,00469		1,01011
	„ II . .	1,00253	1,00232	1,00423		1,00919
	„ III . .	1,00231	1,00213	1,00388		1,00833
	Reine Substanz	1,00201	1,00189	1,00341	1,00225	1,00732
Substanz Nr. 12	Lösung I . .	1,00271	1,00260	1,00460		1,00995
	„ II . .	1,00239	1,00221	1,00391		1,00853
	Reine Substanz	1,00187	1,00177	1,00312		1,00678

Bei Bildung der Refraktionsquotienten fällt von den Substanzen Nr. 1—5 nur der Butyliden-M.-C. aus der Reihe, von Nr. 10—12 fällt 12 heraus bei Berücksichtigung der Beobachtungsfehler.

Die Dispersionsquotienten der magnetischen Drehung zeigen wieder ein anderes, und zwar kein einheitliches Verhalten.

Es ist damit offenbar, daß aus der natürlichen Drehung besser auf die Zugehörigkeit von Substanzen zu homologen Reihen geschlossen werden kann, als aus der Refraktion und der magnetischen Drehung.

c) Inkonstanz der natürlichen Drehung der Substanzen Nr. 1—5.

Ich habe schon bemerkt, daß die Substanzen Nr. 1—5 keine konstante Drehung zeigten. Bei Äthyl-M.-C. war diese Drehungsänderung (sowohl Zu- als Abnahme nach verschiedenen Destillationen) besonders groß. Zwei Messungen an dieser Substanz ergaben:

λ	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4	4548,4
α_1	49,416	65,699	82,696	118,400	151,630
α_4	52,811	70,276	88,508	126,908	162,853
$\alpha_2 - \alpha_1$	3,395	4,577	5,812	8,508	11,223

Bildet man für diese Differenzen wieder die Dispersionsquotienten q_2, so erhält man als Differenz gegen die in Tabelle 9a berechneten Dispersionsquotienten q_1:

$q_2 - q_1$ 0,0174 0,0104 0,0283 0,0359,

d. h. wieder ein Unterschied, welcher — mit Ausnahme des ersten — einer Dispersionskurve gleicht. Da die Werte der α_1-Reihe in obiger Tabelle nicht auf den gleichen Zeitmoment reduziert sind, so folgt, daß nicht nur nach jeder Destillation sich eine Drehung von der anderen durch eine Rotationsdispersionskurve unterscheidet, sondern daß auch der zeitliche Abfall der Drehung eine solche darstellt.

Als Konsequenz aus diesem Drehungsabfall mit der Zeit und nach einer Destillation folgt für optische Untersuchungen, daß die eigentlich selbstverständliche Kontrollmessung am Schlusse einer Meßreihe ausgeführt werden muß und daß eine Substanz, die untersucht wird, nur vor Beginn der Versuchsreihe destilliert werden darf.

Ich habe diese Bedingungen während der ganzen Arbeit strikte durchgeführt. Bei den Substanzen Nr. 10—12 wurden die einzelnen Lösungen erst vor der Versuchsreihe hergestellt und vor überflüssiger Belichtung sorgfältig geschützt. Die ausgeführten Messungen dürften in dieser Beziehung vollständig einwandfrei sein.

Es sei noch bemerkt, daß die Refraktion der Substanzen Nr. 1 bis 5 keine zeitliche Änderung zeigte.

d) Spezifische Drehung, Dichte und Prozentgehalt an aktiver Substanz der Körper Nr. 10—12.

Aus den Tabellen ist weiter ersichtlich, daß die spezifische Drehung abhängig ist vom Prozentgehalt der Lösung an aktiver Substanz. Diese Abhängigkeit ist bei der Substanz Nr. 10 am stärksten und bei Nr. 12 am geringsten; analog steht es mit der Dichte und der Konzentration. Ich habe nun für diese Abhängigkeit, wie es allgemein geschieht, die zugehörigen Gleichungen aufgestellt. Dabei zeigte es sich, daß diese Funktion keine lineare und auch, strenge genommen, keine quadratische, sondern eine solche höherer Ordnung ist. Ich habe aber, da es mit den drei verschiedenen Konzentrationen der Substanz Nr. 12 nur möglich war, eine Gleichung zweiten Grades aufzustellen, auch für die Substanzen Nr. 10 und 11

eine solche vom zweiten Grade gewählt, damit ein Vergleich leichter möglich ist. Ich erhielt so für die Abhängigkeit der Dichte d vom Prozentgehalt p an aktiver Substanz

Substanz Nr. 10 $d = 0{,}87908 + 0{,}07890 \cdot p + 0{,}0168 \cdot p^2$
Substanz Nr. 11 $d = 0{,}87902 + 0{,}06643 \cdot p + 0{,}0138 \cdot p^2$
Substanz Nr. 12 $d = 0{,}87854 + 0{,}05694 \cdot p + 0{,}01273 \cdot p^2$

und wenn ich die spezifische Drehung als Funktion des Prozentgehaltes an aktiver Substanz ausdrücke, so folgt für die Drehung für Na-Licht

Substanz Nr. 10 $[\alpha]_D = 89{,}446 + 6{,}5898 \cdot p + 3{,}7756 \cdot p^2$
Substanz Nr. 11 $[\alpha]_D = 91{,}783 + 0{,}350 \cdot p + 4{,}08 \cdot p^2$
Substanz Nr. 12 $[\alpha]_D = 90{,}759 + 2{,}0875 \cdot p + 1{,}2435 \cdot p^2$

Drücke ich für Nr. 12 die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Prozentgehalt an aktiver Substanz für die einzelnen Wellenlängen in Gleichungen aus, so erhalte ich:

Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Prozentgehalt und der Wellenlänge für Substanz Nr. 12.

$[\alpha]$ 6548,0 $= 70{,}493 + 1{,}50355 \cdot p + 0{,}98573 \cdot p^2$
$[\alpha]$ 5892,95 $= 90{,}759 + 2{,}875 \cdot p + 1{,}2435 \cdot p^2$
$[\alpha]$ 5441,9 $= 110{,}444 + 2{,}7442 \cdot p + 1{,}4712 \cdot p^2$
$[\alpha]$ 4861,4 $= 147{,}427 + 3{,}7920 \cdot p + 1{,}83310 \cdot p^2$

Wie man sieht, läßt sich keine Beziehung für die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Prozentgehalt an aktiver Substanz innerhalb der homologen Reihe angeben. Anders steht es mit der Abhängigkeit der Koeffizienten der Gleichung für Substanz Nr. 12 bei verschiedenen Wellenlängen. Trägt man nämlich in einem Koordinatensystem sowohl die Koeffizienten der linearen als auch die der quadratischen Glieder als Funktion von $1/\lambda$ auf, so bemerkt man, daß die erhaltenen Punkte mit sehr großer Annäherung auf einer Geraden liegen. Dasselbe ergibt sich für die Koeffizienten, wenn die spezifische Drehung als Funktion der Volumkonzentration berechnet wird.

D. Theoretischer Teil.

I. Theorie von Drude.

a) Allgemeines und Anwendung der Drudeschen Formel.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, findet Drude durch Erweiterung seiner Dispersionstheorie, daß sich die natürliche Drehung darstellen lasse durch

$$\alpha = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_k^2}, \quad \text{also} \quad \alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{k_3}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \cdots$$

Hierbei stellen die k Konstanten dar, λ sind die zur Untersuchung benützten Wellenlängen und λ_k, λ_0, λ_1 . . . sind die Wellenlängen aller der Eigenschwingungen von Elektronengattungen, die zur Drehung beitragen.

Nähert sich der Wert von λ demjenigen einer Eigenschwingung λ_k, so wird die Drehung nach der Formel unendlich groß. Dies stimmt aber in Wirklichkeit nicht, da die Drehung auch im Absorptionsstreifen einen endlichen Wert beibehält. Innerhalb des Absorptionsstreifens versagt also die Drudesche Formel. Außerhalb aber behält sie, wie Versuche von Lindmann(38) 1915 beweisen, ihre Gültigkeit bis in das Gebiet der Hertzschen Wellen bei.

Infolge der guten Eigenschaften der Drudeschen Formel, schon durch ein oder zwei Glieder der ganzen Summe die Rotationsdispersion aktiver Körper gut darzustellen, wird sie von den Chemikern fast ausschließlich zur Berechnung von charakteristischen Zahlenwerten verwendet. Hierzu werden gewöhnlich nur das erste oder die zwei ersten Glieder, in den seltensten Fällen noch das dritte Glied berücksichtigt. Es ist klar, daß man dann aber nicht von wirklichen Eigenfrequenzen λ_k sprechen kann. Die λ_0, λ_1 und λ_2 haben in diesem Falle nur den Wert einer physikalisch nichts aussagenden Konstanten. Vielleicht läßt sich mit ihnen noch ein gewisser Schwerpunkt der Eigenschwingungen der aktiven Ionengattungen bezeichnen. Jedenfalls ist hierbei aber große Vorsicht geboten.

Drude selbst berechnete in seinem Buche(8) die Konstanten für die Drehung in Quarz mit einer dreikonstantigen Formel, setzt aber als dritte Konstante die aus der Dispersion berechnete Eigenfrequenz ein. Daß dies bei Quarz sehr gut geht, zeigen seine berechneten und die angeführten beobachteten Werte. Im allgemeinen wird dies wohl nicht gestattet sein; denn es ist nicht gesagt, daß diejenigen Eigenschwingungen im Molekül, die zur Dispersion beitragen, immer auch die Rotationsdispersion beeinflussen müssen, ebenso wie nicht alle Absorptionsstreifen gleichstark auf die Dispersion oder die Rotationsdispersion wirken.

Benutzt man von der ganzen Summe nur das erste Glied, so läßt sich nach dem Vorgange von Lowry(39) der Zusammenhang zwischen λ^2 und $1/\alpha$ durch eine Gerade darstellen. Daß dies auch für die hier untersuchten Substanzen angenähert gilt, zeigen die Kurven; auch die magnetische Drehung stimmt ganz gut hiermit überein. Es zeigt dies, daß eine Benutzung von Formeln, die zur

Darstellung der natürlichen Drehungsdispersion abgeleitet wurden, auch, aber nur formell, für die magnetische Drehungsdispersion gestattet ist (vgl. Fig. 1 u. 2).

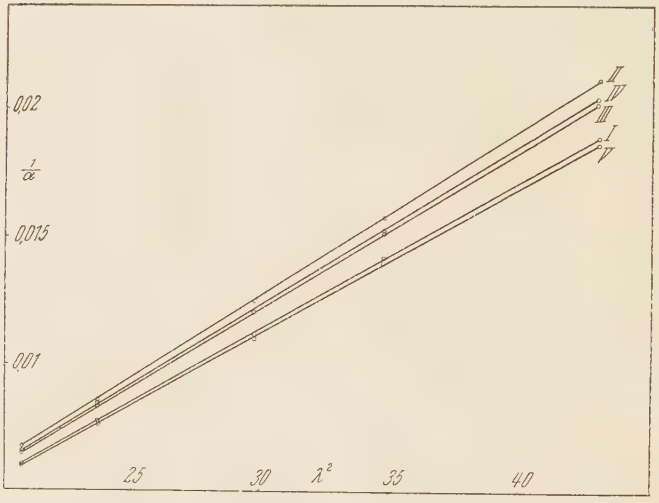

Fig. 1.

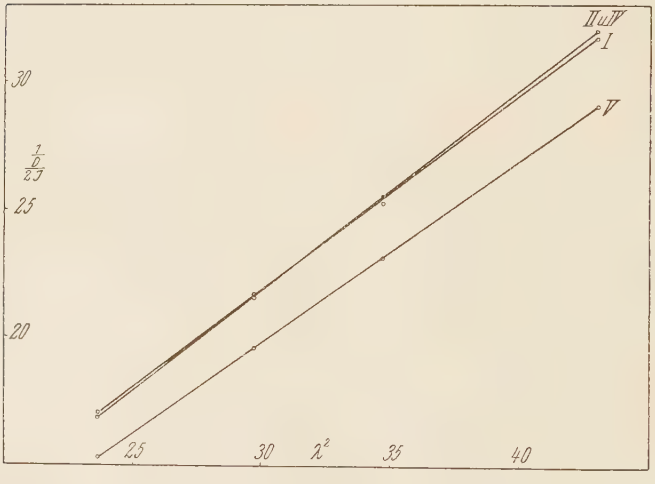

Fig. 2.

Im folgenden versuche ich nun zu zeigen:

1. mit welcher Genauigkeit die eingliedrige Drudesche Formel gilt und inwiefern der Chemiker die berechneten Konstanten als wirkliche Konstante ansehen darf;

2. wie die mit der zweigliedrigen Drudeschen Formel aus den einzelnen Lösungen der Substanzen Nr. 10—12 berechneten λ_1 ausfallen;

3. welche Berechtigung das Einsetzen einer aus der Dispersion berechneten Eigenschwingung in die Formel der natürlichen Drehung hat.

Bei der Prüfung aus der Theorie berechneter Formeln darf nicht vergessen werden, daß das zur Untersuchung verwendete Spektralgebiet eigentlich sehr schmal ist; es umfaßt hier nur etwa eine halbe Oktave elektromagnetischer Schwingungen. Der Gültigkeitsbereich der Formel soll sich aber auf mehrere Oktaven erstrecken. Etwas wirklich Bestimmtes ließe sich infolgedessen erst aussagen, wenn die Prüfung auch im infraroten und ultravioletten Teile des Spektrums ausgeführt würde. Zeigt aber die Formel schon bei Anwendung im sichtbaren Spektralgebiete Abweichungen, die einen Gang besitzen, so dürfte damit bis zu einer gewissen Bestimmtheit gezeigt sein, daß sie nur mit Beschränkung Gültigkeit hat.

1. Genauigkeit der eingliedrigen Drudeschen Formel.

Zur Prüfung der Genauigkeit der eingliedrigen Drudeschen Formel habe ich für alle acht untersuchten Substanzen mit ihr die λ_0 berechnet. Da nur zwei Konstanten in der Gleichung auftreten, so genügen zu ihrer Festlegung zwei beobachtete Werte. Als solche habe ich genommen:

a) Drehung für $\lambda = 6548{,}0$ A.-E. und $\lambda = 5892{,}95$ A.-E.
b) „ „ $\lambda = 5892{,}95$ „ „ $\lambda = 5441{,}9$ „
c) „ „ $\lambda = 5441{,}9$ „ „ $\lambda = 4861{,}4$ „
d) „ „ $\lambda = 4861{,}4$ „ „ $\lambda = 4548{,}4$ „

Die hiermit berechneten $\lambda_0{}^2$ und die daraus folgenden λ_0 sind in der Tabelle 11 zusammengestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß für die zwei verschiedenen homologen Reihen auch die $\lambda_0{}^2$ resp. λ_0 verschieden sind, daß sie aber innerhalb einer solchen Reihe ungefähr den gleichen Wert haben. Dieser Wert ist aber keine Konstante, sondern zeigt einen ausgeprägten Gang. Das Minimum erreicht er bei den Methylen-Campher-Derivaten zwischen *b* und *c* und für die Bornylencarbonsäureester bei den kürzesten Wellenlängen. Der Gang ist also für die einzelnen Substanzen einer homologen Reihe der gleiche, für die einzelnen homologen Reihen aber verschieden.

Tabelle 11.

Die mit der eingliedrigen Drudeschen Formel berechneten λ_0.

Berechnet mit	*a*	*b*	*c*	*d*
Äthyl-M.-C.	0,3163	0,3144	0,3140	0,3208
Butyl-M.-C.	0,3175	0,3125	0,3141	0,3206
N.-Amyl-M.-C.	0,3169	0,3138	0,3138	0,3206
J.-Amyl-M.-C.	0,3154	0,3108	0,3115	0,3169
Butyliden-M.-C.	0,3190	0,3174	0,3167	0,3237
Nr. 10	0,2549	0,2450	0,2426	0,2398
Nr. 11	0,2531	0,2465	0,2404	0,2404
Nr. 12	0,2542	0,2483	0,2409	0,2372

Dieser Gang zeigt, daß der sog. Konstanten λ_0 ein zweifelhafter Wert zukommt. Besser ist es, wenn man statt des Mittelwertes dieser λ_0, deren Größe und Gang eventuell Minimum und Maximum angibt; denn dann kann man durch den Zahlenwert und das Minimum von λ_0 ziemlich sicher über die Zugehörigkeit einer Substanz zu einer homologen Reihe entscheiden.

Das λ_0 gibt aber keine Auskunft darüber, ob eine Substanz wirklich streng zu einer homologen Reihe gehört oder als Seitenglied dazu zu betrachten ist. Auskunft hierüber gibt die Bildung der Dispersionsquotienten, wie in der Tabelle 9 b zu sehen ist.

2. Die zweigliedrige Drudesche Formel.

Da die eingliedrige Formel nicht ganz den Beobachtungen entspricht, habe ich mit der zweigliedrigen Formel die λ_0 und λ_1 für die Substanzen Nr. 10—12 nebst deren Lösungen berechnet, um einen eventuellen Vorteil der letzteren gegenüber der ersteren ausfindig zu machen. Da die Berechnung der Konstanten mittels der vollständigen ersten zwei Glieder, also:

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$$

sehr umständlich wird, habe ich das zweite Glied insofern vereinfacht, daß ich es in eine Reihe entwickelt und entgegen der gewöhnlichen Auffassung, λ_1 müsse kleiner sein wie λ, d. h. die Drehung wird sozusagen nur durch Eigenschwingungen im Ultravioletten und nicht durch solche im Infraroten bestimmt, annahm, λ_1 sei größer als λ. Dann wird

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - \left(\frac{k_2}{\lambda_1^2} + \frac{k_2 \lambda^2}{\lambda_1^4} + \frac{k_2 \lambda^4}{\lambda_1^6} + \ldots\right)$$

oder bei Vernachlässigung höherer Potenzen als λ_1^4

$$\alpha = a + \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - e\lambda^2 ,$$

wo

$$a = -\frac{k_2}{\lambda_1^2}$$

und

$$e = \frac{k_2}{\lambda_1^4} .$$

Hieraus folgt:

$$\frac{a}{e} = -\lambda_1^2 .$$

Ich kann also dieselben Gleichungen, die ich zur Berechnung der Konstanten mittels der verkürzten Ketteler-Sellmeierschen Dispersionsformel benutzte, auch hier verwenden. Hier habe ich noch den Vorteil, daß ich infolge des Wegfalles der Dielectrizitätskonstanten, die früher in a enthalten war, nun die zweite Eigenfrequenz berechnen kann.

Zu dieser Berechnung habe ich für die Substanzen Nr. 10—12 die Drehungswerte für

1. $\lambda =$ 6548,0 5892,95 5441,9 4861,4
2. $\lambda =$ 5892,95 5441,9 4861,4 4548,4

benutzt, da für die Berechnung vier Konstanten nötig sind. Ich erhielt:

	Substanz Nr 10		Substanz Nr. 11		Substanz Nr. 12	
	λ_0	λ_1	λ_0	λ_1	λ_0	λ_1
	0,251	0,822	0,227	1,320	0,219	1,104
	0,231	0,966	0,250	0,786	0,234	0,921
Mittelwerte:	0,241 μ	0,894 μ	0,238 μ	1,053 μ	0,226 μ	1,012 μ

Die Werte der Eigenschwingungen der einzelnen Lösungen schwankten um die Werte der für die reinen Substanzen gefundenen, d. h. die Eigenfrequenzen werden für diese Substanzen nicht durch das Lösungsmittel beeinflußt. Die eben berechnete Tabelle zeigt, daß ich mit Recht im zweiten Gliede der Formel die Vernachlässigung von λ gegen λ_1 bei höheren Potenzen ausführen konnte unter der Voraussetzung, daß λ_1 größer wie λ, daß also eine Eigenschwingung im Infraroten vorhanden ist.

Die berechneten λ_0 und λ_1 eignen sich aber bedeutend weniger zur Charakterisierung der Substanzen, wie die aus der eingliedrigen Formel berechneten λ_0, da trotz der guten Genauigkeit der Messungen wegen der relativ großen Abweichungen gegenüber den Mittelwerten

nicht ausgesagt werden kann, ob ein Gang oder ein fester Wert von λ_0 und λ_1 innerhalb einer homologen Reihe vorhanden ist.

3. Eigenfrequenzen, berechnet aus der Refraktion.

Ich habe schließlich noch zu bestimmen versucht, ob Dispersion und Drehung von denselben Eigenfrequenzen im aktiven Molekül hervorgerufen werden, insbesondere, ob auch für die Dispersion immer eine Eigenfrequenz, deren Wellenlänge im Infraroten liegt, maßgebend ist. Zur Berechnung verwendete ich wieder die verkürzte Ketteler-Sellmeiersche Dispersionsgleichung auch unter der Voraussetzung, daß neben einer Eigenwelle im Ultravioletten eine solche im Infraroten vorhanden sei. Die Berechnung für die reinen Substanzen liefert folgende Daten:

Substanz	Nr. 10	$\lambda_0^2 = -0{,}02705$
„	„ 11	$\lambda_0^2 = +0{,}03903$
„	„ 12	$\lambda_0^2 = -0{,}00368$

Die bei Substanz Nr. 10 und 12 auftretende imaginäre Eigenwelle λ_0 zeigt, daß die Voraussetzung, es existiere eine Eigenwelle, die größer als die verwendete Lichtwellenlänge ist, nicht richtig ist. Hiermit ist aber gezeigt, daß für die Dispersion keine Eigenwelle im Rot in Betracht kommt, daß also diejenigen Eigenfrequenzen des Moleküls, die die Dispersion und die Drehung beeinflussen, verschieden sind.

Eine Berechnung mit der Formel

$$n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

gab für die Substanzen Nr. 11 und 12 negative Vorzeichen der Eigenwelle. Die Formel scheint aber im allgemeinen weniger günstig zur Berechnung von Eigenfrequenzen wie die oben verwendete zu sein. Eine Verwendung der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel kann aber, da der Extinktionskoeffizient usw. der untersuchten Substanzen nicht bekannt ist, nicht in Frage kommen.

II. Die Hagenbachsche Konstante.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, hat Hagenbach (13) im Jahre 1915 einige Beobachtungen von Rupe an homologen Reihen rechnerisch verwertet. Er stellte neben der Prüfung verschiedener für die Rotationsdispersion bestimmter Formeln eine für homologe Reihen gültige Gesetzmäßigkeit auf. Bildet man nämlich in einer

homologen Reihe für die verschiedenen Glieder den Quotienten zweier beliebiger Drehungswinkel für die Wellenlänge λ, so erhält man eine Konstante, d. h., ist die Dispersionskurve eines Gliedes der Reihe gegeben durch eine Funktion $f(\nu)$, so erhält man hieraus für die andern Glieder die Dispersionskurve durch einfache Multiplikation von $f(\nu)$ mit einer Konstanten C. Diese Konstante C nennt Hagenbach den „spezifischen Faktor".

Als Konsequenz aus diesem spezifischen Faktor geht auch hervor, daß bei der Differenzbildung zweier Drehungen $\alpha_F - \alpha_C = \alpha_a$, wo α_F die Drehung für die F-Linie und α_c diejenige für die C-Linie bedeutet, die vorerst unbekannte Wellenlänge für den Differenzwinkel α_a in einer homologen Reihe für alle Substanzen die gleiche sein muß. Diese zu α_a gehörige Wellenlänge nennt Hagenbach die „charakteristische Wellenlänge λ_a".

Dieses λ_a benutzte Rupe (40) neben dem aus der eingliedrigen Drudeschen Formel berechneten λ_0 zur Charakterisierung der von ihm untersuchten Substanzen.

Aus meinen Messungen geht hervor, daß das λ_0 keine wirkliche Konstante ist. Was die charakteristische Wellenlänge λ_a anbetrifft, so ist zu seiner Berechnung eine Rotationsdispersionsformel nötig. Da aber eine solche, welche die Erscheinung restlos wiedergibt, noch nicht bekannt ist, so haftet naturgemäß auch diesem λ_a ein gewisser Fehler an. Sicher ist aber, daß ihm zur Klassifizierung von Substanzen die gleiche Berechtigung wie dem λ_0 zukommt.

a) Hagenbachsche Konstante für die natürliche Drehung.

Ich habe an Hand meiner Messungen geprüft, ob die Grundlage zur Berechnung von λ_a, der spezifische Faktor wirklich für eine homologe Reihe eine Konstante ist. Die erhaltenen Resultate stehen in Tabelle 12. Hierin sind einfach die Drehungswinkel der einzelnen homologen Glieder für dieselbe benutzte Wellenlänge durcheinander dividiert.

Aus folgender Tabelle 12 geht hervor, daß die Hagenbachsche Konstante wirklich genau angibt, ob eine Substanz zu einer bestimmten homologen Reihe gehört oder nicht. Daß die Quotienten, in denen J.Amyl-M.-C. oder Butyliden-M.-C. enthalten ist, keine Konstante liefern, spricht auch dafür; denn diese beiden gehören nicht streng in die homologe Reihe, gehören auch nicht zusammen, wie die fünfte Linie und die Strukturformeln beweisen.

Tabelle 12.

Hagenbachsche Konstante für die natürliche Drehung

Wellenlänge . . .	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4	4548,4	Mittelwerte
N. Amyl-M.-C. / Butyl-M.-C.	1,04096	1,04053	1,04141	1,04113	—	1,04101
Äthyl-M.-C. / Butyl-M.-C.	1,11528	1,11443	1,11575	1,11565	—	1,11502
J. Amyl-M.-C. / Butyl-M.-C.	1,03873	1,03731	1,03617	1,03255	—	—
Butyliden-M.-C. / Butyl-M.-C.	1,12853	1,12959	1,13326	1,13756	—	—
Butyliden-M.-C. / J. Amyl-M.-C.	1,08644	1,08895	1,09370	1,10170	—	—
Substanz Nr. 10 / Substanz Nr. 11	1,0570	1,0577	1,0572	1,0587	1,0584	1,0577
Substanz Nr. 11 / Substanz Nr. 12	1,0325	1,0320	1,0313	1,0310	1,0327	1,0319
Substanz Nr. 10 / Substanz Nr. 12	1,09134	1,0917	1,0904	1,0916	1,0931	1,0916

Mit dieser Hagenbachschen Konstanten ist also dem Chemiker ein brauchbares und gutes Mittel gegeben, Körper auf ihre Zugehörigkeit zu homologen Reihen zu prüfen.

b) Konstante bei der Refraktion.

Es liegt nahe, zu untersuchen, ob sich die gewöhnliche Dispersion auch wie die natürliche Drehung verhält und eine Konstante liefert. Ich habe dies berechnet und in Tabelle 13 zusammengestellt. Darin sind die Refraktionen der einzelnen homologen Glieder für dieselbe benutzte Wellenlänge durcheinander dividiert.

Man erhält also auch hier eine Konstante. Diese Konstante spricht aber nicht auf das gleiche an wie die von Hagenbach. Nach ihr würden aus den beiden homologen Reihen herausfallen: Äthyl-M.-C. und Butyliden-M.-C. und aus der zweiten die Substanz Nr. 12.

Die Konstante für die Refraktion liefert also keine Aussage über homologe Reihen. Aus den Strukturformeln geht hervor, daß durch sie die Körper mit der größten molekularen Asymmetrie zusammengefaßt werden, also

1. Butyl-M.-C., N. Amyl-M.-C., J. Amyl-M.-C. und
2. Substanz Nr. 10 und Nr. 11.

Tabelle 13.

Konstante für die Refraktion.

Wellenlänge . . .	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4	4548,4	Mittelwerte
Butyl-M.-C. / N. Amyl-M.-C.	1,00061	1,00056	1,00056	1,00060	1,00059	1,00058
J. Amyl-M.-C. / N. Amyl-M.-C.	0,99996	0,99993	1,00000	0,99992	1,00000	0,99996
Äthyl-M.-C. / N. Amyl-M.-C.	1,00223	1,00221	1,00228	1,00233	1,00251	—
Butyliden-M.-C. / N. Amyl-M.-C.	1,00766	1,00785	1,00810	1,00851	1,00882	—
Butyliden-M.-C. / Äthyl-M.-C.	1,00542	1,00556	1,00588	1,00617	1,00629	—
Substanz Nr. 10 / Substanz Nr. 11	1,00261	1,00261	1,00265	1,00261	1,00262	1,00262
Substanz Nr. 10 / Substanz Nr. 12	1,00757	1,00771	1,00786	1,00810	—	—
Substanz Nr. 11 / Substanz Nr. 12	1,00495	1,00509	1,00520	1,00548	—	—

c) Konstante bei der magnetischen Drehung.

Bei der Berechnung einer eventuellen Konstanten aus der magnetischen Drehung ergibt sich für die Methylen-Campher-Derivate mit Ausnahme des Äthyl-M.-C. ungefähr eine Konstante. Von den Substanzen Nr. 10 bis Nr. 12 zeigen nur Nr. 10 und Nr. 11 einen ungefähren Zusammenhang, Nr. 12 fällt vollständig aus der Reihe. Hieraus läßt sich nur der Schluß ziehen, daß sich eine Aussage betr. homologe Reihen aus der magnetischen Drehung nicht ergibt.

III. Theorie von Lorentz-Livens.

Wie schon eingangs erwähnt, findet Livens (16) auf Grund seiner Theorie, daß die spezifische Drehung sich ausdrücken lasse durch folgende Beziehung:

$$[\alpha] = \frac{r\nu^2}{2}(n^2-1)\left(n^2-1+\frac{1}{a}\right)$$

oder:

$$[\alpha] = a\,y_0\,(n^2-1)^2 + y_0\,(n^2-1)$$

und hieraus:

$$\frac{[\alpha]}{n^2-1} = a\,y_0\,(n^2-1) + y_0\,,$$

worin:

$$y = \frac{r\,r^2}{2},$$

d. h., trägt man für eine bestimmte Wellenlänge die für die verschiedenen Konzentrationen erhaltenen $\frac{[\alpha]}{n^2-1}$ als Ordinate und die n^2-1 als Abszissen in einem Koordinatensystem auf, so müssen die erhaltenen Punkte auf einer Geraden liegen, vorausgesetzt, daß a und y_0 Konstante sind.

In dieser Form wurde die Livenssche Theorie von Peacock (24) und Wetterfors (25) geprüft. Beide fanden, daß a negativ ist, was sich mit der Theorie, wonach a immer eine positive Größe sein sollte, nicht vereinen läßt.

Bei Wetterfors liegen die erhaltenen Punkte ziemlich exakt auf einer Geraden. Bei genauer Kontrolle findet man aber, daß systematische Abweichungen vorhanden sind, die eher auf eine Kurve höheren Grades schließen lassen.

Da mir ein weiterer Vergleich der Theorie mit dem Experiment als wünschenswert erschien, habe ich für die letzten drei Substanzen die Untersuchung betr. Drehung und Brechung auch auf verschiedene Lösungen ausgedehnt. In der folgenden Tabelle gebe ich die für $\frac{[\alpha]}{n^2-1}$ und n^2-1 aus den Tabellen 6—8 berechneten Werte.

Bei Wetterfors war der Brechungsindex des reinen Lösungsmittels — Benzol und Aceton — kleiner als derjenige der Lösung — Campher in Benzol und Bromcampher in Aceton. — Infolgedessen nimmt n^2-1 bei ihm mit zunehmender Konzentration zu und $\frac{[\alpha]}{n^2-1}$ ab. Bei mir ist das Umgekehrte der Fall. Infolge dieser zweimaligen Umkehrung ändert sich seinen Messungen gegenüber das Vorzeichen der „Konstanten“ a nicht. Aber, was aus den Messungen von Wetterfors nicht deutlich hervorgeht, a ist bei den hier untersuchten Substanzen keine Konstante, sondern abhängig von der Konzentration und, wie bei Wetterfors, abhängig von der Frequenz (vgl. Fig. 3).

Aus meinen Messungen und denen von Wetterfors geht hervor, daß die Livenssche Theorie keinen Anspruch darauf erheben kann, die durch das Experiment gegebenen Tatsachen zu erklären. Bis zu einem endgültigen Entscheid muß allerdings noch mehr Versuchsmaterial vorliegen.

Tabelle 14.

Prüfung der Lorentz-Livensschen Theorie.

Wellenlänge . .		6548,0		5892,95		5441,9		4861,4	
		$\frac{[\alpha]}{n^2-1}$	n^2-1	$\frac{[\alpha]}{n^2-1}$	n^2-1	$\frac{[\alpha]}{n^2-1}$	n^2-1	$\frac{[\alpha]}{n^2-1}$	n^2-1
Substanz Nr. 10	Lösung I	56,979	1,2312	72,552	1,2442	87,685	1,2567	115,126	1,2789
	„ II	58,040	1,2213	73,964	1,2333	89,171	1,2448	117,233	1,2659
	„ III	60,845	1,2075	77,619	1,2183	93,918	1,2281	123,634	1,2462
	Rein.Subst.	64,987	1,1922	83,193	1,2010	100,522	1,2095	132,736	1,2244
Substanz Nr. 11	Lösung I	58,593	1,2214	74,808	1,2337	90,194	1,2455	118,337	1,2666
	„ II	59,883	1,2059	76,389	1,2171	92,331	1,2274	121,458	1,2463
	„ III	61,073	1,1955	78,016	1,2057	94,201	1,2151	124,109	1,2323
	Rein.Subst.	63,083	1,1808	80,693	1,1896	97,565	1,1979	128,614	1,2129
Subst. Nr. 12	Lösung I	58,306	1,2165	74,364	1,2285	89,678	1,2401	117,774	1,2608
	„ II	60,308	1,1891	77,035	1,1996	93,102	1,2093	122,516	1,2266
	Rein.Subst.	62,947	1,1594	80,592	1,1675	97,543	1,1752	128,744	1,1888

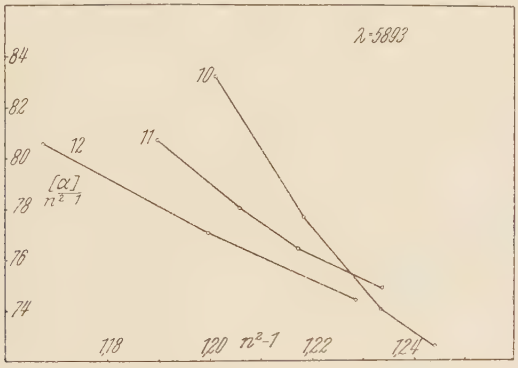

Fig. 3.

IV. Theorie von Oseen.

Nach Oseen (20) sollte sein:

$$\frac{[\alpha]}{n^2+2)^2} = \text{const.}$$

Weiter ergibt sich aus der Oseenschen Theorie das Lorentz-Lorenzsche Gesetz, welches aussagt, daß

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$$

oder:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{p}{100} + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100-p}{100},$$

daß also das spezifische Refraktionsvermögen eine Konstante sei, mit andern Worten, daß das Additionsgesetz für die Refraktion Gültigkeit besitze. In der Formel bedeuten:

n, d das Brechungsvermögen und die Dichte der Lösung,

n_1, d_1, p_1; n_2, d_2, p_2 das Brechungsvermögen, die Dichte und den Prozentgehalt für die gelöste Substanz resp. das Lösungsmittel.

Dies stimmt nun, wie fast alle Additionsgesetze, die einen Einfluß des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz unberücksichtigt lassen, nicht genau. Immerhin ist aber zu erwarten, daß bei dessen Gültigkeit auch die Oseensche Beziehung für die Drehung richtig sei.

Die Messungen von Wetterfors zeigen indessen, daß bei den von ihm untersuchten Substanzen das Lorentz-Lorenzsche Gesetz gut erfüllt ist, daß aber $\frac{[\alpha]}{(n^2+2)^2} = c$ nicht gilt. c ist bei ihm eine lineare oder höhere Funktion der Konzentration.

Ich habe nun für meine Substanzen auch diese beiden Gesetze geprüft. Die Daten sind in folgenden zwei Tabellen 15 und 16 enthalten.

Tabelle 15.

Zur Oseenschen Theorie $\frac{[\alpha]}{(n^2+2)^2} = c$.

		c ($\lambda = 6548{,}0$)	c ($\lambda = 5892{,}95$)	c ($\lambda = 5441{,}9$)	c ($\lambda = 4861{,}4$)	c ($\lambda = 4548{,}4$)
Substanz Nr. 10	Lösung I . .	3,918	5,011	6,082	8,042	9,542
	„ II . .	3,978	5,090	6,160	8,155	9,697
	„ III . .	4,150	5,314	6,452	8,545	10,191
	Reine Subst.	4,408	5,661	6,861	9,107	10,851
Substanz Nr. 11	Lösung I . .	4,016	5,149	6,233	8,234	
	„ II . .	4,082	5,228	6,341	8,395	
	„ III . .	4,148	5,318	6,442	8,538	
	Reine Subst.	4,261	5,469	6,632	8,789	
Subst. Nr. 12	Lösung I . .	3,989	5,109	6,186	8,179	
	„ II . .	4,087	5,240	6,355	8,412	
	Reine Subst.	4,218	5,417	6,576	8,723	

Diese Zahlenwerte sind als Kurven in Fig. 4 aufgetragen.

Aus den Tabellen 15 und 16 folgt, daß weder die Endformel aus der Oseenschen Theorie, noch das Lorentz-Lorenzsche Gesetz gilt.

Einer Abnahme der k-Werte entspricht eine Zunahme der c-Werte. Auch ist hier, wie man aus den Kurven von Fig. 4 ersehen kann, nur für Substanz Nr. 12 der Ausdruck $\frac{[\alpha]}{(n^2-2)^2}$ eine

lineare Funktion der Konzentration, für Substanz Nr. 10 und Nr. 11 ist die Funktion von höherer Ordnung.

Oseen macht, wie schon anfangs bemerkt, in seiner Theorie die Voraussetzung, daß sich in der Lösung keine aktiven Molekül-

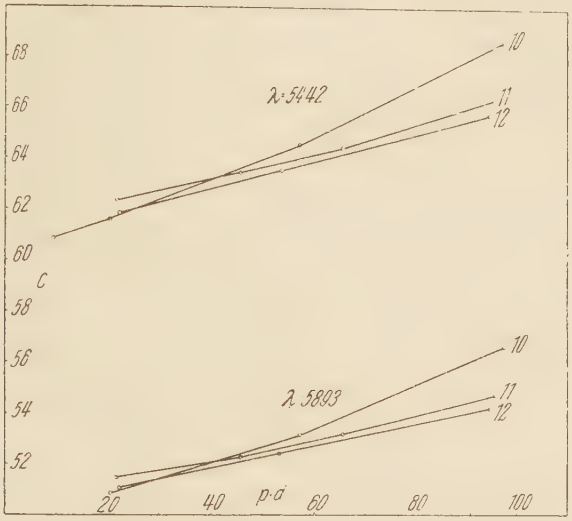

Fig. 4.

aggregate bilden oder irgendwelche andere Kombinationen und Beeinflussungen der gelösten durch die lösenden Moleküle stattfinden sollen. Ob dies hier der Fall ist, kann ich nicht ohne weiteres

Tabelle 16.

Zum Lorentz-Lorenzschen Gesetze $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}=k$.

		k ($\lambda=6548{,}01$)	k ($\lambda=5892{,}95$)	k ($\lambda=5441{,}9$)	k ($\lambda=4861{,}4$)	k ($\lambda=4548{,}4$)
Substanz Nr. 10	Lösung I . .	0,3278	0,3303	0,3326	0,3368	0,3397
	„ II . .	0,3222	0,3244	0,3266	0,3305	0,3331
	„ III . .	0,3072	0,3091	0,3109	0,3141	0,3164
	Reine Subst.	0,2917	0,2933	0,2948	0,2973	0,2991
Substanz Nr. 11	Lösung I . .	0,3228	0,3251	0,3273	0,3312	
	„ II . .	0,3132	0,3152	0,3171	0,3206	
	„ III . .	0,3055	0,3074	0,3091	0,3122	
	Reine Subst.	0,2944	0,2960	0,2975	0,3001	
Subst. Nr. 12	Lösung I . .	0,3229	0,3252	0,3273	0,3312	
	„ II . .	0,3098	0,3118	0,3135	0,3167	
	Reine Subst.	0,2940	0,2954	0,2968	0,2993	

angeben. Vielleicht läßt sich einerseits dadurch etwas aussagen, daß die Abhängigkeit der Dichte vom Prozentgehalt oder auch die der spezifischen Drehung vom Prozentgehalt der Lösung an aktiver Substanz keine lineare Beziehung ist. Dies ließe event. darauf schließen, daß wir es hier mit der Bildung von Molekülaggregaten zu tun haben. Damit würden aber die hier untersuchten Substanzen gar nicht den Voraussetzungen von Oseen genügen und die Prüfung nur insofern über die Theorie etwas aussagen, daß ihre Annahmen zu speziell und in der Natur nicht immer verwirklicht sind.

Der Bildung von Molekülaggregaten würde aber andererseits widersprechen, daß die Drehungsquotienten sowohl der Lösung als auch der reinen Substanzen dieselben sind, so daß immerhin doch fraglich ist, ob die Voraussetzungen von Oseen erfüllt sind oder nicht.

V. Bemerkungen über Rotationsdispersionsformeln.

Im allgemeinen läßt sich aus den vorliegenden Messungen der Schluß ziehen, daß eine Formel, die eine Beziehung zwischen natürlicher Drehung und Brechungsindex angibt, berücksichtigen muß, daß die Dispersionsquotienten und die Hagenbachsche Konstante der Drehung und die Konstante der Refraktion sowohl gleiches als auch verschiedenes Verhalten zeigen können; ferner, daß die Drehungsquotienten von Lösung und reiner Substanz auch gleich oder verschieben sein können (vgl. Wetterfors, a. a. O., S. 236 oben).

Hieraus läßt sich weiter folgern, daß eine Formel, die nur Refraktions- und Drehungskonstanten enthält, nie Anspruch darauf erheben kann, die Erscheinungen wirklich vollständig wiedergeben zu können.

Einen Beweis der Richtigkeit dieser Behauptung liefert die Tatsache, daß es bisher noch nicht gelungen ist, durch eine so einfache Beziehung die experimentellen Resultate restlos mathematisch ausdrücken zu können.

VI. Das Cottonsche Phänomen und die Absorption in homologen Reihen.

Zum Schlusse habe ich als Erweiterung einer früheren Untersuchung (12) sowohl die hier auf Drehung untersuchten, als auch einige weitere Substanzen auf die von Cotton gefundene Erscheinung geprüft.

Man unterscheidet heute verschiedene Arten von natürlicher Drehungsanomalie. Es sind dies (41):

I. Extramolekulare Drehungsanomalie (nach Tschugaeff).
II. Intramolekulare Drehungsanomalie (nach Tschugaeff).
III. Komplexe Rotationsanomalie (nach Lowry und Dixon).
IV. Relative Rotationsanomalie (nach Rupe).

Lassen wir die Anomalien I und IV für unsere Zwecke außer Betracht und berücksichtigen auch die dritte (III) nur unter Vorbehalt, so ergibt sich aus der erstgenannten Arbeit (12) und den hier angeführten Messungen folgendes:

1. Nr. 7, Fig. 7. Diacetylessigsäurementhylester dreht in reiner Substanz normal, zeigt in Benzollösung komplexe Anomalie. Die Absorption ist bei einer Schichtdicke von 2,5—25 mm normal; die Substanz könnte aber bei kleineren Sehichtdicken selektive Absorption zeigen.

2. Nr. 12, Fig. 10. Phenylbenzoylessigsäurementhylester dreht stark anomal. Im Absorptionsspektrum tritt bei der Wellenlänge 3100 A.-E. ein scharfes selektives Band auf.

3. Nr. 13, Fig. 9. Tetramethylcyclopentanphenylketon dreht total anomal. Das Absorptionsspektrum ist bei einer Schichtdicke von 2,5—25 mm normal; könnte aber bei kleineren Schichtdicken selektive Absorption zeigen.

4. Nr. 17, Fig. 6. Camphoryliden-3-Essigsäure dreht normal, hat aber zwischen 3100 A.-E. und 2400 A.-E. ein sehr breites Absorptionsband.

5. Nr. 18, Fig. 8. Styrylbenzoylessigsäurementhylester (zeigt keine Färbung) dreht normal, hat aber zwischen 3250 A.-E. und 3050 A.-E. ein Band selektiver Absorption.

In der vorliegenden Arbeit kamen 23 Substanzen zur Untersuchung. Es sind dies, mit Ausnahme von Campher, sämtlich Flüssigkeiten.

a) Campher in Benzol.

1. Äthyl-Methylen-Campher.
2. Butyl-Methylen-Campher.
3. Amyl-Methylen-Campher.
4. Iso-Amyl-Methylen-Campher.
5. Butyliden-Methylen-Campher.
6. Buttersäureester des Camphylcarbinols.
7. Isobuttersäureester des Camphylcarbinols.

8. Hexahydrobenzoesäureester des Camphylcarbinols.
9. Hexylamin.
10. Bornylencarbonsäureester des 3-Methylpentinols.
11. „ „ 3-Methylpentenols.
12. „ „ 3-Methylpentanols.
13. Campholsäureester des 3-Methylbutinols.
14. „ „ 3-Methylbutenols.
15. „ „ 3-Methylbutanols.
16. „ „ 3-Methylpentinols.
17. „ „ 3-Methylpentenols.
18. „ „ 3-Methylpentanols.
19. Bornylencarbonsäureester des 3-Methylbutinols.
20. „ „ 3-Methylbutenols.
21. „ „ 3-Methylbutanols.
22. Amylcyanid.
23. Amylisonitril.

Von diesen Substanzen dreht keine einzige anomal, aber auch nur eine — Campher in Benzol — zeigt selektive Absorption (vgl.

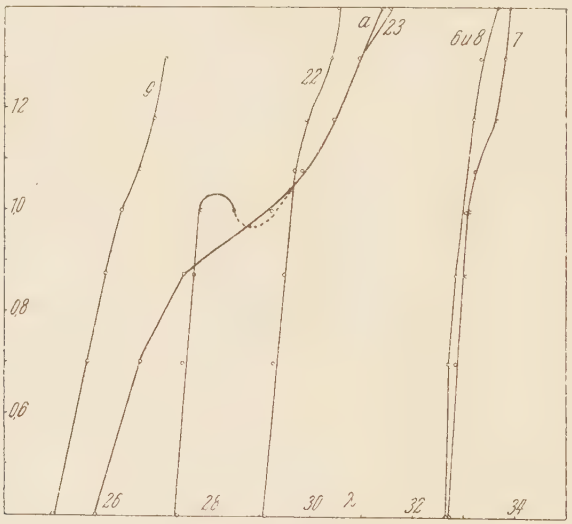

Fig. 5.

Fig. 5—7). Campher zeigt aber auch in Lösung keine Gelbfärbung, fällt also für das Cottonsche Phänomen außer Betracht. Das Resultat spricht, wie man sieht, sehr zugunsten der Aussage von

Cotton. Auch aus den vorher angegebenen Drehungen und Absorptionen der fünf aus der ersten Arbeit stammenden Substanzen,

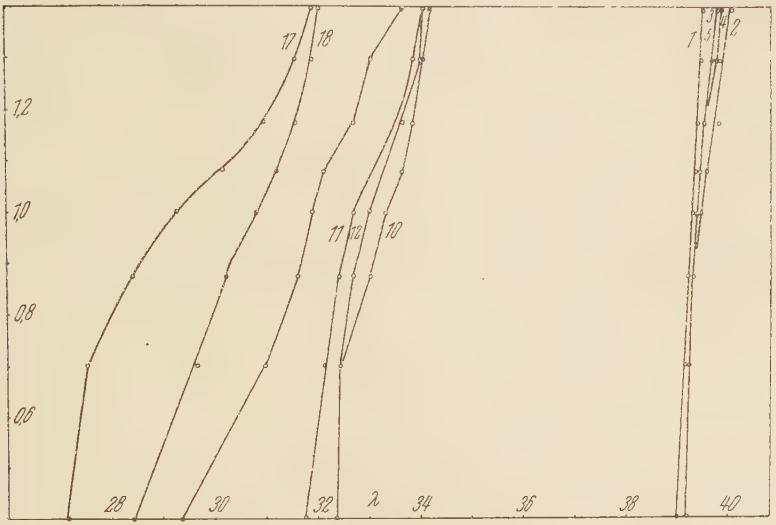

Fig. 6.

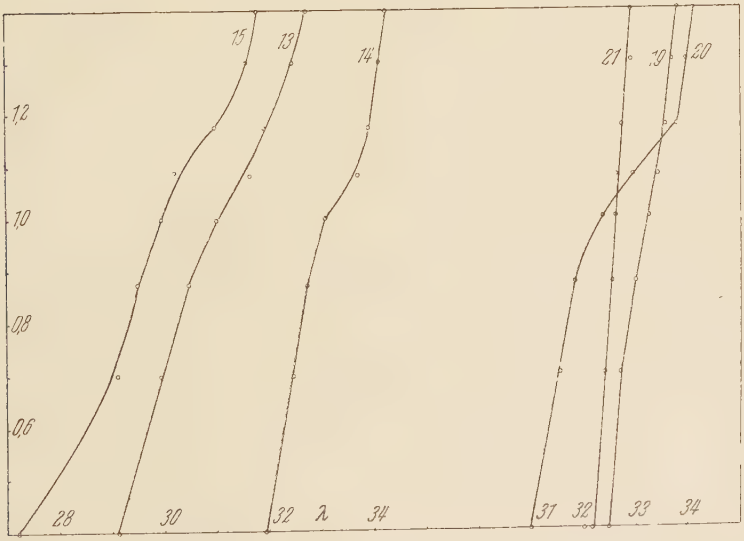

Fig. 7.

ergibt sich kein Widerspruch dazu. Nr. 4 zeigt einzig, daß Cottons Resultat dahin zu präzisieren ist, daß bei ausgesprochener Anomalie

der Drehung eine scharfe und schmale Absorptionsbande im Ultravioletten maßgebend ist, wie Nr. 2 zeigt. Nr. 5 hat wohl selektive Absorption, aber keine Gelbfärbung. Nr. 1 und 3 zeigen bei einer Schichtdicke von 2,5—25 mm vollständig normale Absorption. Damit ist aber noch nicht gesagt, daß keine selektive Absorption vorhanden ist; sie könnte sich ja erst bei kleineren Schichtdicken zeigen, was ich nicht untersucht habe. Dies würde also auch nicht bestimmt gegen die Cottonsche Auffassung sprechen.

Diejenigen Substanzen, die komplexe Drehungsanomalie zeigen, haben alle eine flach verlaufende Absorptionskurve. Nach Fourier kann man hier ein breites Absorptionsband annehmen, dessen Wirkung auf die Drehung aber nur schwach ist.

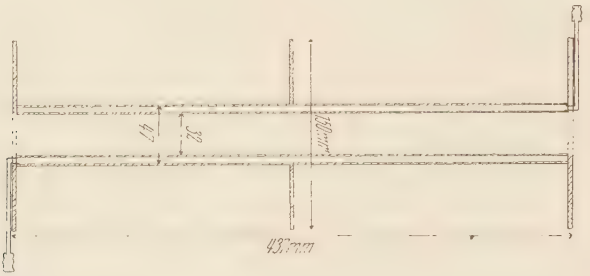

Fig. 8.

Aus der ersten Arbeit folgt weiter, daß sich nicht umgekehrt der Schluß ziehen läßt, daß jeder Körper, der im Ultravioletten ein Absorptionsband hat, im sichtbaren Gebiete anomale Drehung zeigen muß.

Es ist schon aus der Dispersionstheorie bekannt, daß die Dispersion durch Absorptionsstreifen beeinflußt wird. Bei der normalen Dispersion kann man, wie die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel zeigt, mit Absorptionsstreifen rechnen, die im infraroten und ultravioletten Teile des Spektrums liegen. Bei der anomalen Dispersion fällt die Anomalie mit dem Absorptionsstreifen zusammen, macht sich aber schon in dessen Nähe mehr oder weniger stark bemerkbar.

Das Analoge haben wir in der Drehungsdispersion. Was Cotton behauptet, steht auch schon bei der Dispersion fest. Neu ist nur, daß für eine bestimmte Klasse von Substanzen — gelblich gefärbte — die Wirkung eines Absorptionsstreifens im Ultravioletten sich besonders weit ins sichtbare Spektralgebiet bemerkbar machen

sollen. Über einen eventl. Absorptionsstreifen im Infraroten ist aber nichts weiteres ausgesagt, insbesondere nicht, ob er nahe beim sichtbaren Gebiet oder weit entfernt von ihm liegt. Gerade diese Wechselwirkung zwischen einem infraroten und einem ultravioletten Absorptionsstreifen scheint mir aber für das Cottonsche Phänomen maßgebend zu sein und es wäre interessant, zu untersuchen, wie sich dies bei Substanzen verhält, die anomale Rotationsdispersion im sichtbaren Spektrum besitzen, welche aber nicht mit einem Absorptionsstreifen zusammenfällt.

Ich habe noch geprüft, ob auch die Absorption in homologen Reihen eine bestimmte Gesetzmäßigkeit aufweist, insbesondere, welchen Einfluß die einfache, doppelte und dreifache Bindung hat. Aus den Figuren 5—7 geht aber nichts diesbezügliches hervor.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit kamen zwei chemisch homologe Reihen mit zusammen acht stark optisch aktiven Substanzen zur Untersuchung und zwar hinsichtlich der optischen und magnetischen Rotationsdispersion der reinen Flüssigkeiten, wie einiger Lösungen in Benzol. Zur Prüfung der vorhandenen Theorien wurden ferner deren Absorptionsspektra im Ultraviolett, die Dispersion und die Dichte gemessen. Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Das Verdetsche Gesetz, nachdem die spezifische magnetische Drehung einer gelösten Substanz von der Konzentration unabhängig sein soll, gilt bei den zwei darauf untersuchten Substanzen nicht. Die magnetische Drehung nimmt mit abnehmender Konzentration zu.

2. Das Wiedemannsche Gesetz, das aussagt, daß die magnetische Drehung der naturlichen proportional ist, gilt nicht für alle acht darauf untersuchten Substanzen. Die natürliche Drehung wächst schneller mit abnehmender Wellenlänge als die magnetische.

3. Die mit der eingliedrigen Drudeschen Formel berechneten λ_0 sind für alle acht untersuchten Substanzen nicht konstant, sondern zeigen einen deutlichen Gang, der innerhalb jeder homologen Reihe gleich, für die verschiedenen Reihen aber verschieden ist.

4. Die aus der Dispersion berechneten Eigenfrequenzen fallen nicht mit denen der Drehung zusammen.

5. Das Hagenbachsche Gesetz, nach welchem sich in homologen Reihen die Rotationsdispersionskurven $f(\lambda)$ der einzelnen Homologen nur durch eine Konstante c voneinander unterscheiden, gilt streng für beide darauf untersuchten homologen Reihen.

6. Ein Versuch zur Erweiterung von 5. auf die Dispersionskurven zeigt, daß sich die Dispersion anders wie die natürliche Drehung verhält.

7. Die Theorien von Lorentz-Livens und Oseen genügen den experimentellen Tatsachen nicht.

8. Das Cottonsche Phänomen, d. h. die Erscheinung, daß bei gelblich gefärbten Substanzen anomale Drehung im sichtbaren Spektralgebiet schon durch einen Absorptionsstreifen im Ultravioletten hervorgebracht werden kann, entspricht den bei 24 Substanzen gefundenen Tatsachen.

9. Eine Gesetzmäßigkeit in den Absorptionsspektren von Substanzen homologer Reihen ergab sich bei sechs untersuchten Reihen nicht.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. A. Hagenbach meinen wärmsten Dank aussprechen für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine Bereitwilligkeit, mit welcher er mir alle zu vorliegender Untersuchung benötigten Meßinstrumente zur Verfügung gestellt hat.

Literatur.

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**. 215. 1851.

2) E. Verdet, C. R. **43**. 529. 1856; **44**. 1209. 1857; Ann. de chim. et de phys. (3) **52**. 129. 1858; Pogg. Ann. **100**. 172, 1857.

3) Biot, Mém. de l'Acad. **2**. 114. 1817.

4) J. Stefan, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **50.**

5) L. Boltzmann, Pogg. Ann. Jubelbd. 128. 1874.

6) E. Gumlich, Ann. d. Phys. u. Chem. **64**. 333. 1898.

7) E. Lommel, Wied. Ann. **14**. 523. 1881; **20**. 579. 1883.

8) P. Drude, Lehrbuch der Optik S. 401, Leipzig 1906.

9) Th. M. Lowry, Trans. Chem. Soc. **107**. 1195. 1915.

10) A. Cotton, C. R. **120**. 1044. 1895; Aun. de chim. et de phys. (7) **8**. 347. 1896; Eclair. électr. **8**. 162. 198. 1896; Thèse, Paris 1896.

11) H. Rupe u. Silberstrom, Liebigs Ann. d. Chem. **414**. 99. 1916.

12) H. Rupe u. Krethlow, Liebigs Ann. d. Chem. **423**. 324. 1920.

13) A. Hagenbach, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**. 570. 1915.

14) H. Rupe, Journ. de Chim. Phys. **20**. 87. 1923.

15) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektr. und opt. Erscheinungen, Leipzig 1906; The theory of electrons, Leipzig 1909.

16) G. H. Livens, Phil. Mag. **25**. 817. 1913; **26**. 362. 535. 1913; **27**. 468. 994. 1914; **28**. 756. 1914.

17) M. Born, Phys. Zeitschr. **16**. 251. 1915; Ann. d. Phys. **55**. 177. 1918.

18) F. Gray, Phys. Rev. (2) **7** 472. 1916.

19) A. Landé, Ann. d. Phys. **56**. 225. 1918; Phys. Zeitschr. **19**. 500. 1918.

20) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**. 1. 1915.

21) M. Born, Ann. d. Phys. **55**. 229. 1918.

22) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**. 54. 1915.

23) J. M. J. Golse, Thèse, Bordeaux 1911.

24) D. A. Peacock, Journ. chem. soc. **105**. 2782. 1914; **107**. 1547. 1915.

25) P. Wetterfors, Diss. Upsala 1920; Zeitschr. f. Phys. **8**. 229. 1922.

26) F. Lippich, Zeitschr. f. Instrkde. **2**. 167. 1882; **14**. 326. 1894; Wien. Sitzungsber. II. **91**. 1081. 1885; II. **105**. 317. 1896.

27) J. W. Rodger u. Watson, Proc. Roy. Soc. **58**. 234. 1895; Nature **52**. 311. 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **19**. 323. 1896; Phil. Trans. Amer. Soc. **186**. (2) 621. 1895.

28) F. Agerer, Wien. Anz. 142. 1905; Wien. Ber. **114**. (2a) 803. 1905.

29) C. Pulfrich, Zeitschr. f. Instrkde. **15**. 389. 1895.

30) H. Rubens, Wied. Ann. **53**. 267. 1895.

31) H. Rupe u. Krethlow, Liebigs Ann. d. Chem. **423**. 324. 1920.

32) H. Landolt, Pogg. Ann. Jubelbd. 168. 1874.

33) E. Verdet, C. R. **43**. 529. 1856; **44**. 1209. 1857; Ann. d. Chim. et de phys. (3) **52**. 129. 1858; Pogg. Ann. **100**. 172. 1857; de la Rive, Arch. scinc. phys. **38**. 209. 1870; E. Bichat, Ann. d. l'école norm. **2**. 292. 1873; G. Quincke, Wied. Ann. **24**. 606. 1885; W. Stscheglajeff, Wied. Ann. **28**. 168. 1886; W. H. Perkin, Journ. chem. soc. **36**. 330. 1882; **42**. 421. 1884; **49**. 205. 777. 1886; **51**. 362. 808. 1887; **55**. 750. 1889; **57**. 189. 1890; **59**. 981. 1891; **61**. 800. 1892; **63**. 488. 1893; **69**. 1025. 1896; **81**. 177. 1902; Proc. chem. Soc. 1889. 680; Zeitschr. f. phys. Chem. **21**. 451. 561. 1896; H. Jahn, Berl. Ber. 237. 1891; Zeitschr. f. phys. Chem. **8**. 426; O. Humburg, Berlin 1893, 36 S.; Ostwalds Zeitschr. **12**. 401. 1893; O. Schönrock, Ostwalds Zeitschr. **11**. 753. 1893; S. Oppenheimer, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**. 447. 1898; J. Forchheimer, Diss. Berlin 1900, 37 S.; Zeitschr. f. phys. Chem. **34**. 20. 1900; L. H. Siertsema, Proz. Amsterdam **4**. 339. 1901; Onnes Comm. Leyden Nr. 76, 1901; F. Agerer, Wien. Anz. 1905. 142; Wien. Ber. **114**. (2a) 803. 1905; F. Schwers, Bull. soc. chim. (4) **7**. 1072. 1910; (4) **7**. 1077. 1910; Zeitschr. f. phys. Chem. **75**. 621. 1910; Bull. de Belg. 1910. 850; 1912. 719; C. R. **155**. 398. 1912; K. F. Betche, Diss. Rostock 1919; R. Lucas, C. R. **176**. 81. 1923.

34) H. Rupe und Courvoisier, Hevetica chim acta VI. 1049. 1923.

35) J. A. Disch, Diss. Freiburg i. Br. 1903.

36) R. Bates u. F. P. Phelps, Phys. Rev. (2) **10**. 90. 1917; Le Chatelier, C. R. **109**. 244. 1889.

37) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**. 215. 1851; Die Lehre von der Elektr. Bd. **3**. S. 1054. 1895; E. Verdet, Rep. of Brit. Ass. II. 54. 1860; A. Disch, Diss. Freiburg i. Br. 1903; Ann. d. Phys. (4) **12**. 1153. 1903; Th. M. Lowry, Chem. News **100**. 150. 1909; E. Darmois, Ann. chim. phys. (8) **22**. 247, 495. 1911. Paris 1910, 139 S; Th. M. Lowry, Phil. Trans. (A) **212**. 261. 1912; Roy. Soc. London, June 27. 1912; Chem. News **106**. 20. 1912; Th. M. Lowry, R. H. Pickard and J. Kenyon, Journ. chem. soc. **105**. 94. 1914; J. Dahlen, Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**. 315. 1915; R. Bates u. F. P. Phelps, Phys. Rev. (2) **10**. 90. 1917;

E. O. Hulburt, Astrophys. Journ. **54**. 116. 1921; R. Lucas, Compt. rend. **176** 81. 1923; L. R. Ingersoll, Phys. Rev. (9) **2**. 257. 1917.

38) K. F. Lindemann, Ann. d. Phys. (4) **63**. 621. 1920.

39) Th. M. Lowry, Journ. chem. soc. **103**. 1067. 1913; **115**. 300. 1919.

40) H. Rupe vgl. 24).

41) H. Grossmann und M. Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion. Stuttgart 1921, 56 S.

Basel, den 30. Mai 1925.

(Eingegangen am 8. Juni 1925.)

VITA.

Ich, Alfred Heinrich Krethlow, wurde am 29. Dezember 1897 in Basel geboren als Sohn des Heinrich Karl Krethlow, Musiker, und seiner Gemahlin Anna Friederika Kutschbach. Nach Absolvierung der Primarschule besuchte ich das Gymnasium in Basel, das ich Ostern 1917 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach erfolgter Immatrikulation an der Universität Basel widmete ich mich dem Studium der Physik, das durch den Militärdienst öfters unterbrochen wurde.

Als ich eine kleine Untersuchung über das Cottonsche Phänomen beendigt hatte, begann ich mit der vorliegenden Arbeit, die ich im Winter 1923 abschloß.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren:

A. Hagenbach, F. Fichter, W. Matthies, H. Mohrmann, H. Rupe, O. Spiess, H. Veillon, L. Zehnder, H. Zickendraht und des Lektors Dr. M. Knapp.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen meinen hochverehrten Lehrern für ihre Mühe meinen besten Dank auszusprechen, insbesondere aber gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für die stete Bereitwilligkeit, mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen und für das fördernde Interesse an meiner Arbeit. Ferner möchte ich nicht unterlassen, auch Herrn Prof. Dr. H. Rupe und seinen Schülern C. Courvoisier und F. Vonäsch meinen Dank auszusprechen für ihre Freundlichkeit, mit der sie mir die zu untersuchenden Substanzen zur Verfügung stellten, und ihre Bereitwilligkeit, die öfters notwendigen Destillationen auszuführen. —